FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

147. BAND
ZWEITES HEFT
MIT 6 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1955

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Band 147 — **Inhaltsverzeichnis.** — Heft 2

Originalabhandlungen.

Seite

Hirsjärvi, V. P., Über die Rohfaserbestimmung. III. 81

Hirsjärvi, V. P., Über die Rohfaserbestimmung. IV. 86

Panduranga Rao, V., B. V. S. R. Murty and **G. Gopala Rao,** Volumetric Estimation of Uranium — Part I, with Potassium Dichromate. Using N-Phenyl Anthranilic Acid as Inside Indicator 99

Banerjee, G., Direct Complexometric Titration of Zirconium with Versene using SPADNS 105

Ulbricht, H., Der Luftauftrieb bei Balkenwaagen mit Schalt- und Neigungsgewichtseinrichtungen. — Ergänzung 111

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem staatlichen agrikulturchemischen Laboratorium, Helsinki, Finnland.

Über die Rohfaserbestimmung. III.

Von

VILJO P. HIRSJÄRVI.

(Eingegangen am 6. Mai 1955.)

In einem früheren Beitrag[2] empfahl ich bei der Rohfaserbestimmung die Einführung eines Verfahrens, das von dem Verfahren von PURANEN u. TOMULA[12] nur dadurch abwich, daß das Filtrieren mit Hilfe eines mit Glaswollestopfen versehenen Filtrierrohrs unternommen wurde. Im veröffentlichten Material fehlten jedoch die grobfaserigen Stoffe und die Rohhefe, für die das Verfahren von PURANEN u. TOMULA nach meiner Feststellung[3] zu hohe Werte ergibt. LEITENBERGER u. OPL[7] erhielten mit einem dem von PURANEN u. TOMULA annähernd gleichen Verfahren für die Rohfaser von Heu Werte, die mit denjenigen, die das Weender-Verfahren in ihren Versuchen ergab, verhältnismäßig gut übereinstimmten, wenn das Heu nicht zu staubartig war, aber doch ein Rundlochsieb von 1 mm Lochweite gut passierte. Stäubte das Heu, so fielen die Werte bedeutend niedriger aus. HENDE u. Mitarb.[1] erhielten dagegen für Heu mit dem Verfahren von PURANEN u. TOMULA einen bedeutend höheren Wert als nach dem Weender-Verfahren, aber für Luzernenmehl nach beiden Verfahren befriedigend übereinstimmende Werte. Bei HÜNI[4] mißlang die Rohfaserbestimmung aus sehr feinzerteiltem Heu nach dem Verfahren von PURANEN u. TOMULA wegen der Schwierigkeiten beim Filtrieren völlig, nicht aber, wenn die Bestimmung nach dem Weender-Verfahren unternommen wurde. In den Versuchen von NORDFELT u. Mitarb.[10] ergab das Verfahren von PURANEN u. TOMULA für die Rohfaser von Heu kleinere Werte als das Weender-Verfahren. Bei PULVER[11] lieferten beide Verfahren für Heu oft gut übereinstimmende Werte, in manchen Fällen wurden aber mit dem Verfahren von PURANEN u. TOMULA deutlich höhere Werte erhalten; dasselbe war der Fall bei den Versuchen von RING[13] und insbesondere SCHARRER u. SCHREIBER[14].

Verfasser hat nun auf ähnliche Art wie früher[2] vergleichende Versuche zur Bestimmung der Rohfaser in Heu verschiedener Herkunft sowie in Futterhefe durchgeführt. Zur Anwendung kamen das neue Verfahren[2], das ursprüngliche Verfahren von PURANEN u. TOMULA[12], das Weender-Verfahren in seiner vom Verband der landwirtschaftlichen Versuchsstationen im Deutschen Reich i. J. 1919 genehmigten Form[6, 8] sowie das

Weender Verfahren unter Benutzung von Glaswollestopfen und Filtrierrohr beim Filtrieren (vgl. [15]). Die Versuchsergebnisse sind, auf die Trockensubstanz bezogen, in Tab. 1 wiedergegeben. Tab. 2 enthält eine Übersicht über die gegenseitigen Differenzen der nach den verschiedenen Methoden gefundenen Mittelwerte.

Tabelle 1. Wenn nicht anders angegeben,

Nr.	Probe	Asche %	Fett %	I. Neues Verfahren				II. Verfahren von Puranen u. Tomula		
				Rohfaser %			Durchschnittliche Fehler %	Rohfaser %		
				Parallelwerte		Mittelwert		Parallelwerte		Mittelwert
1	Knäuelgras	8,8	1,7	39,05	38,58	38,82	1,2	38,90	38,67	38,79
2	Wiesenschwingel	10,1	2,4	37,64	37,24	37,44	1,1	37,64	37,29	37,47
3	Timothee	7,0	2,0	36,11	35,79	35,95	0,9	36,27	36,02	36,15
4	Rotkleeheu	9,2	1,8	34,44	34,25	34,35	0,6	34,58	34,33	34,46
5	Luzerne	3,2	1,6	34,84	34,56	34,70	0,8	35,26	34,97	35,12
6	Luzerne	8,9	1,6	35,14	34,77	34,96	1,1	35,95	35,47	35,71
7	Futterhefe	7,3	0,8	4,55	4,44	4,50	2,4	4,98	4,66	4,82
8	Futterhefe	6,9	0,7	1,79	1,55	1,67	14,4	2,85	2,83	2,84
9	Futterhefe	7,5	1,9	1,16	0,61	0,89	61,8	5,02	4,36	4,69
10	Futterhefe	8,2	1,6	0,65	0,55	0,60	16,7	2,82	2,75	2,79
11	Futterhefe	7,8	2,6	5,10	4,84	4,97	5,2	6,48	6,19	6,34

* Mehr als 15 Std.

Aus den Tabellen ist folgendes zu entnehmen: Bei den Rohfaserbestimmungen in Heu stimmen die Parallelwerte mitunter nicht ganz befriedigend überein. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse scheint in der Reihenfolge: Verfahren von Puranen u. Tomula — Weender Verfahren — neues Verfahren — Weender Verfahren mit Glaswollefiltrierung zu sinken. Das durchschnittliche Fehlerprozent ist indessen, wegen des beträchtlichen Rohfaserwertes, im allgemeinen zufriedenstellend; größere Fehler zeigen nur einige Bestimmungen nach dem modifizierten Weender Verfahren. Sowohl das Verfahren von Puranen u. Tomula als auch die neue Bestimmungsmethode ergaben für die Heurohfaser meist bedeutend kleinere Werte als das Weender Verfahren bzw. dessen Modifikation. Das neue Verfahren liefert dagegen im allgemeinen nur wenig kleinere Werte als das Verfahren von Puranen u. Tomula, und gleiches ist der Fall beim modifizierten Weender Verfahren gegenüber dem Originalverfahren. Es ist schwierig zu sagen, warum in den jetzt durchgeführten Versuchen zwischen dem Verfahren von Puranen u. Tomula und dem Weender Verfahren größere und dazu ge-

wöhnlich noch entgegengesetzte Differenzen gefunden wurden als man meistens angeführt sieht. Gemäß LEITENBERGER u. OPL[7] könnte man annehmen, daß die Ursache in der allzu starken Zerfeinerung des Heus liege. Die Versuchsergebnisse von NOLTE[9] lassen dagegen[5, 13] den Schluß zu, daß ein Zerfeinerungsgrad von der Größenordnung, wie man ihn

beträgt die Filtrierdauer 3—5 min.

NEN und TOMULA		III. Weender Verfahren					IV. Weender Verfahren mit Glaswollefiltrierung			
Durchschnittliche Fehler %	Filtriergeschwindigkeit Std	Rohfaser %			Durchschnittliche Fehler %	Dauer der 1. Filtrierung Std	Rohfaser %			Durchschnittliche Fehler %
		Parallelwerte		Mittelwert			Parallelwerte		Mittelwert	
0,6	—	40,80	40,31	40,56	1,2	—	39,96	39,61	39,79	0,9
0,9	—	38,86	38,62	38,74	0,6	—	39,71	38,29	39,00	3,6
0,7	—	37,44	37,11	37,28	0,9	—	37,32	36,89	37,11	1,2
0,7	—	35,87	35,53	35,70	1,0	—	35,28	35,08	35,18	0,6
0,8	—	36,67	36,60	36,64	0,2	—	36,57	35,75	36,16	2,3
1,3	—	35,54	35,32	35,43	0,6	$^2/_3$	35,59	35,18	35,39	1,2
6,6	10	4,03	2,32	3,18	53,8	10	0,72	0,62	0,67	14,9
0,7	2	4,38	3,81	4,10	13,9	22	0,49	0,33	0,41	39,0
14,1	7	4,55	3,47	4,01	26,9	15	0,41	0,31	0,36	27,8
2,5	$^1/_4$	—	—	—	—	*	0,36	0,32	0,34	11,8
4,6	10	3,03	2,30	2,67	27,3	10	0,39	0,23	0,31	51,6

bei Futtermitteln mit weicher Struktur, wie etwa bei Heu anwendet, den Rohfaserwert kaum merklich beeinflussen sollte. Um den Einfluß des Zerteilungsgrades beurteilen zu können, sind in Tab. 3 (S. 84) die Siebungsergebnisse der verwendeten Heuproben dargestellt. Entgegen der Erwartung besteht aber zwischen dem Zerteilungsgrad und den in den

Tabelle 2.

Nr.	I—II	I—III	I—IV	II—III	II—IV	III—IV
1	+ 0,03	— 1,74	— 0,97	— 1,77	— 1,00	+ 0,77
2	— 0,03	— 1,30	— 1,56	— 1,27	— 1,53	— 0,26
3	— 0,20	— 1,33	— 1,16	— 1,13	— 0,96	+ 0,17
4	— 0,11	— 1,35	— 0,83	— 1,24	— 0,72	+ 0,52
5	— 0,42	— 1,94	— 1,46	— 1,52	— 1,04	+ 0,48
6	— 0,75	— 0,47	— 0,43	+ 0,28	+ 0,32	+ 0,04
7	— 0,32	+ 1,32	+ 3,83	+ 1,64	+ 4,15	+ 2,51
8	— 1,17	— 2,43	+ 1,26	— 1,26	+ 2,43	+ 3,69
9	— 3,80	— 3,12	+ 0,53	+ 0,68	+ 4,33	+ 3,65
10	— 2,19	—	+ 0,26	—	+ 2,45	—
11	— 1,37	+ 2,30	+ 4,66	+ 3,67	+ 6,03	+ 2,36

Spalten II und III der Tab. 2 mitgeteilten Versuchsresultaten kein solcher Zusammenhang, daß er zu Schlüssen in der einen oder anderen Richtung berechtigte. Es scheint nicht wahrscheinlich, daß die im Vergleich zum Weender-Verfahren deutlich niedrigeren Werte des Verfahrens von Puranen u. Tomula durch die weitgehende Zerteilung des

Tabelle 3.

Nr.	üb. 1 mm %	1—0,5mm %	unt. 0,5 mm %	Nr.	üb. 1 mm %	1—0,5mm %	unt. 0,5 mm %
1	1	29	70	4	3	38	59
2	2	39	59	5	—	—	—
3	5	34	61	6	1	32	67

verwendeten Materials bedingt wären, wie Leitenberger u. Opl anführen; die Ursache liegt vielmehr offenbar in den Verschiedenheiten der Methoden. Die sogenannten Doppelkochverfahren I und II liefern im allgemeinen unter sich gleichwertige, aber deutlich niedrigere Resultate als die Verfahren III und IV, deren Ergebnisse wiederum ihrerseits meistens eine befriedigende Übereinstimmung aufweisen. Es kann sein, daß dieser methodische Unterschied in den Ergebnissen bei gröber vermahlenem und rohfaserärmerem Heu, das die anderen Autoren in ihren oben angedeuteten Versuchen verwendet haben, nicht so gut wie in unseren Versuchen zum Vorschein kommt. Sollte aber der Zerfeinerungsgrad tatsächlich entscheidend gewesen sein, so wirft sich die schwierige Frage auf, welches der exakt richtige Zerfeinerungsgrad für Heu ist, um stets zu einwandfrei vergleichbaren Resultaten zu kommen. Bei meinen Versuchen konnte ich nicht oder jedenfalls nicht in nennenswertem Betrage wahrnehmen, daß die feinsten Bestandteile beim Filtrieren mit der Lösung durchgegangen wären. Filtrationsverluste sind auch deshalb unwahrscheinlich, weil die Parallelwerte im allgemeinen relativ zufriedenstellend ausfielen. Bei der Rohfaserbestimmung im Heu stellen sich also nach dem Weender-Verfahren nicht oft Schwierigkeiten beim Filtrieren ein. Es sind deshalb keine hinreichenden Gründe dafür vorhanden, das Weender-Verfahren bei der Untersuchung von Heu durch Verfahren zu ersetzen, die zwar ein einigermaßen rascheres Arbeiten erlauben, die aber andererseits unzweideutig niedrigere Werte liefern. Wenn Schwierigkeiten beim Filtrieren auftreten, so wende man sich dem Weender-Verfahren mit Glaswollefiltrierung zu, weil die Resultate dann denjenigen des Originalverfahrens am nächsten kommen.

In bezug auf die Futterhefen liegen die Werte für die Rohfaser bei sämtlichen Verfahren, mit Ausnahme des Weender-Verfahrens mit Glaswollefiltrierung befremdend hoch angesichts dessen, was man von der stofflichen Zusammensetzung der Hefen weiß. Zum Teil rührt dies von der trägen Filtrierung her, wie sie beim Verfahren von Puranen u.

Tomula und dem Weender-Verfahren ganz allgemein vorkommt, und darum können die mit dem letzten Verfahren erzielten Werte auch nicht als geeignete Beurteilungsgrundlage gelten. Anderseits zeigen die nach der neuen Arbeitsweise (I) gefundenen Werte, daß auch die zweimalige Filtrierung unerläßlich ist, denn die Erhöhung der Filtriergeschwindig-

Tabelle 4.

Nr.	Probe	V. Neues Verfahren mit 25 ml Trilon B-Lösung				V - IV
		Rohfaser-%			Durchschnittlich Fehler %	
		Parallelwerte		Mittelwert		
8	Futterhefe . .	0,46	0,34	0,40	30,0	— 0,01
9	Futterhefe . .	0,49	0,38	0,44	25,0	+ 0,08
10	Futterhefe . .	0,46	0,18	0,32	87,5	— 0,02

keit allein beseitigt die Fehler keineswegs. Abgesehen vom Weender-Verfahren ergaben die Versuche recht zufriedenstellende Parallelwerte, ja beim Weender-Verfahren mit Glaswollefiltrierung waren sie geradezu vorzüglich. Das durchschnittliche Fehlerprozent war durchgehends zu hoch, was jedoch beim Arbeiten nach dem Weender-Verfahren mit Glaswollefiltrierung von den höchst geringen Rohfaserwerten herrührt. Es erscheint also offenbar, daß man sich bei der Rohfaserbestimmung in Futterhefen des Verfahrens IV zu bedienen hat, das sich vom Weender-Verfahren nur durch die größere Filtriergeschwindigkeit unterscheidet.

Es möge darauf hingewiesen werden, daß die neue Arbeitsweise (I) bei Verwendung von Trilon B-Lösung[3] Ergebnisse liefert, die mit denen des Weender-Verfahrens mit Glaswollefiltrierung gut übereinstimmen, wenn man gleichzeitig Trilon B-Lösung verwendet[3]. In Tab. 4 finden sich einige auf diese Art erhaltene Versuchsergebnisse. Die Parallelwerte zeigen durchgehends gute Übereinstimmung, aber die Reproduzierbarkeit erwies sich bisweilen als unsicher. Die Höhe des durchschnittlichen Fehlerprozents wiederum beruht auf dem niedrigen Wert der Rohfaser.

Schlußbetrachtungen.

Die von mir in einer früheren Arbeit angegebene Methode zur Bestimmung der Rohfaser, die sich auf das Verfahren von Puranen u. Tomula gründet, ist für Heu und Futterhefen ungeeignet. Man wird die Rohfaserbestimmung in Heu vielmehr nach wie vor nach dem Weender-Verfahren oder, falls die erste Filtrierung träge abläuft, nach dem modifizierten Weender-Verfahren mit Glaswollefiltrierung vornehmen. Nach dem letzten Verfahren hat auch die Rohfaserbestimmung in Futterhefe zu geschehen. Es ist mit Rücksicht auf die Unbestimmtheit des Begriffes Rohfaser keineswegs zu verwundern, daß es offenbar unmöglich sein

wird, ein für sämtliche Futtermittel geeignetes Verfahren zur Bestimmung der Rohfaser zu finden, das mit dem Weender Verfahren gut übereinstimmende Werte liefert, aber rascher und einfacher auszuführen ist. Anderseits erscheint es angesichts der nach dem Weender Verfahren für Futterhefe erhaltenen Rohfaserwerte fraglich, ob es überhaupt begründet ist, stets mit dem Weender Verfahren gleichlautende Ergebnisse zu erstreben.

Bei der Ausführung der vorliegenden Untersuchung ist mir Frau Kaarina Lindqvist behilflich gewesen. Ihr sei hierfür an dieser Stelle bestens gedankt.

Literatur.

[1] Hende, A. V., A. de Buck u. A. Landus: Meded. Landbouwhogeschool Gent **13**, 193 (1948). — [2] Hirsjärvi, V. P., u. L. Andersen: diese Z. **141**, 348 (1954). — [3] Hirsjärvi, V. P., u. L. Andersen: diese Z. **136**, 177 (1952); Suomen Kemistilehti A **25**, 104 (1952). — [4] Hüni, K.: Landwirtsch. Jb. **65**, 726 (1951). — [5] Juon, P.: Landwirtsch. Versuchsstat. **120**, 129 (1934). — [6] Verband d. Landwirtsch. Versuchsstat. Deutschland: Landwirtsch. Versuchsstat. **95**, 24 (1920); **96**, 207 (1920). — [7] Leitenberger, L., u. B. Opl: Bodenkultur **3**, 550 (1949). — [8] Lepper, W.: Landwirtsch. Versuchsstat. **117**, 125 (1933); vgl. diese Z. **101**, 456 (1935). — [9] Nolte, O.: Landwirtsch. Versuchsstat. **96**, 325 (1920); vgl. diese Z. **58**, 392 (1919). — [10] Nordfeldt, S., O. Svanberg u. O. Claesson: Acta Agric. suecana III, **2**, 135 (1949). — [11] Pulver, H.: Landwirtsch. Jb. **48**, 909 (1934). — [12] Puranen, U. H., u. E. S. Tomula: Acta chem. fenn. **3**, 85 (1930); vgl. diese Z. **88**, 64 (1932). — [13] Ring, O.: Maataloust. Aikakauskirja (J. sci. agric. Soc. Finland) **10**, 113 (1938). — [14] Scharrer, K., u. R. Schreiber: Biedermanns Zbl., Abt. B, Tierernährung **14**, 147 (1942). — [15] Wijkström, T.: Meded. St. Lantbr. kem. kontr. anst. **8**, 20 (1947).

Dr. V. P. Hirsjärvi, Staatliches agrikulturchemisches Laboratorium, Helsinki I, Liisankatu 8 G (Finnland).

Berichtigung.

Im Artikel „Über die Rohfaserbestimmung. II" von Viljo P. Hirsjärvi unter Mitwirkung von Lars Andersen [diese Z. **141**, 348 (1954)] hat der Satz „Das Verfahren von Puranen u. Tomula lieferte wesentlich geringere Resultate . . ." auf S. 357, Zeile 5 von unten, zu lauten: „Das Verfahren von Puranen u. Tomula lieferte wesentlich höhere Resultate . . .".

Aus dem staatlichen agrikulturchemischen Laboratorium, Helsinki, Finnland.

Über die Rohfaserbestimmung. IV.

Von

Viljo P. Hirsjärvi.

(Eingegangen am 6. Mai 1955.)

Es ist verschiedentlich darauf hingewiesen worden, daß, wenn ein Futtermittel größere Mengen bestimmter Mineralbestandteile enthält, dieser Gehalt auf die Rohfaserbestimmung einwirkt.

Mach u. Lepper[11] kamen bei tierischen Produkten zu dem Ergebnis, daß in Fällen, wo Schwefelsäure keine vollständige Zersetzung der Knochensubstanz bewirkt, die Einwirkung des benutzten Alkalis auf die Stickstoffverbindungen des Knochens mangelhaft bleiben kann. Bestimmte organische Verbindungen, die nicht den Faserstoffen zugezählt werden, lösen sich somit bei der Alkali- und Säurebehandlung der Rohfaserbestimmung nur teilweise auf, und der durch sie verursachte Gewichtsverlust beim Glühen führt zu der Entstehung von Fehlern. Die Verfasser empfahlen daher für die Rohfaserbestimmung in Knochen oder Knochenmehl enthaltenden Produkten nach dem Weender Verfahren die Verwendung von 400 ml statt 200 ml 1,25%iger Säure. Bei einem Knochengehalt des Futters von mehr als 50% wäre das Kochen mit Säure zweimal durchzuführen oder besser wären von vornherein 600—800 ml Säure zu verwenden. Als allgemeine Regel sollte gelten, daß größere Mengen Säure nötig sind, wenn bei der Rohfaserbestimmung aus einem reichlich Knochenbestandteile enthaltenden Futtermittelprodukt die Lösung eine milchige Trübung beibehält und der Bodensatz reichlich ist. Später hat Lepper[9] mitgeteilt, daß 3 g Knochen 600 ml 1,25%ige Schwefelsäure erfordern, um vollständig aufgelöst zu werden.

Bei der Rohfaserbestimmung aus Carbonate oder Knochenmehl enthaltenden Futtermitteln gemäß den Untersuchungsmethoden gewisser Kontrollaboratorien[1, 8] ist die zum Neutralisieren erforderliche Menge Schwefelsäure zunächst gesondert durch Titrieren zu bestimmen und beim Kochen mit Säure dann entsprechend mehr Schwefelsäure zu verwenden. Wenn Knochenmehl reichlicher zugegen ist, wird dies jedoch nicht immer als ausreichend betrachtet. In solchem Falle ist die Menge des benötigten Säureüberschusses auf Grund des Aschegehalts zu berechnen, wobei die Asche als Tricalciumphosphat anzunehmen ist.

Puranen u. Tomula[12] teilen mit, daß die Mineralphosphate, falls solche im Futtermittelgemisch enthalten sind, in ihrem Verfahren beim Versetzen der sauren Flüssigkeit mit Lauge ausgefällt werden. Sie meinen jedoch, daß es vom Standpunkt des Endresultats nicht viel ausmacht, auch wenn die Phosphate bei der Säurewaschung teilweise ungelöst bleiben, weil ja die Menge der Rohfaser als Glühverlust angegeben wird.

Hende u. Mitarb.[3] kamen zu dem Ergebnis, daß die Anwesenheit von Phosphaten die Rohfaserbestimmung nach dem Weender Verfahren oder dem Verfahren von Puranen u. Tomula nicht stört. Lutenberg u. Mirer[10] teilen mit, daß beim Verfahren von Henneberg u. Stohmann die Schwefelsäure nur einen Teil der Mineralbestandteile in Lösung bringt.

Hüni[7] ist der Ansicht, daß das Verfahren von Puranen u. Tomula für mineralstoffreiche Futtermittelgemische zu hohe Rohfaserwerte ergibt, und zwar weil die Mineralstoffe in der alkalischen Lösung mit den organischen Bestandteilen des Futters, z. B. dem Fett, Niederschläge bilden, die so fest in der Filtriermasse kleben bleiben, daß sie sich beim Waschen mit Säure nicht vollständig entfernen lassen. Kann aber das Auswaschen gründlich genug durchgeführt werden, so läßt sich dieser Fehler beheben.

Hirsjärvi u. Andersen[6] kommen zu dem Ergebnis, daß das Verfahren von Puranen u. Tomula für die Rohfaser reichlich Calciumsalze enthaltender Futtermittelgemische deutlich zu hohe Werte ergibt, und zwar weil dann Mineralbestandteile in der Rohfaser zurückbleiben, die beim Verbrennen der Rohfaser einen Teil dessen einbüßen, was sie nach dem Trocknen im Wärmeschrank hatten. Bei Versuchen mit primärem, sekundärem und tertiärem Calciumphosphat bewirkten 10% Calciumphosphat im allgemeinen noch keine, 20—33% dagegen schon eine deutliche Erhöhung des Rohfaserwertes. Die Wirkung von 10—33%igem Knochenschrot und insbesondere von Calciumcarbonat war stets beträchtlich. Zur

Beseitigung des Fehlers bedienten sich die Autoren einer Modifikation des obengenannten Verfahrens, die sich auf die Fähigkeit der Äthylendiamintetraessigsäure gründet, leicht lösliche Calciumkomplexe zu bilden.

Verfasser hat nun die oben angeführten Arbeitsweisen zur Verbesserung der Rohfaserbestimmung in Fällen mit reichlichem Gehalt des Futtermittelgemisches an Calciumsalzen vergleichend geprüft. Als Vergleichsgrundlage eignet sich in diesem Falle nicht das Weender-Verfahren, weil gemäß den Versuchen von Mach u. Lepper das Knochenmehl dann Anlaß zu Fehlern gibt. Darum wurde als Vergleichsbasis derjenige Rohfaserwert gewählt, den das betreffende Futtermittel ohne Mineralstoffzusatz nach dem Weender-Verfahren und dem gleichen Verfahren mit Glaswollestopfen und Filtrierrohr aufweist. Die letztgenannte Verfahrungsweise ist wegen der kurzen Filtrierdauer als noch zuverlässigere Beurteilungsgrundlage anzusehen als das Originalverfahren (vgl. [5]).

Vergrößert man beim Weender-Verfahren die Menge der verwendeten Säure in der von Mach u. Lepper vorgeschlagenen Weise um einen genügenden Betrag, so erhält man eine Rohfaser, die von den bei Futtermittelgemischen in Frage kommenden Calciumverbindungen frei ist. Bei meinen Versuchen löste sich 1 g Knochenmehl, das 0,3% Rohfett, 45,0% CaO, 33,9% P_2O_5 und 0,7% N enthielt und dessen Korngröße im ganzen nicht 1 mm und zu 92% nicht 0,5 mm erreichte, bei 30 min langem Kochen mit 800 ml 1,25%iger Schwefelsäure nicht restlos auf. 1 g tert. Calciumphosphat (53,2% CaO, 45,9% P_2O_5, 0,2% H_2O) erfordert dagegen zu seiner vollständigen Auflösung nur etwas über 300 ml Säure, für 1 g Calciumcarbonat genügen schon 300 ml und für 1 g sek. Calciumphosphat etwa 200 ml.

Die im Handel vorkommenden Futtermittel bzw. Futtermittelgemische enthalten selten mehr als ein Drittel ihres Gewichtes an verschiedenen Calciumverbindungen. Um sicher zu sein, daß diese Menge auch dann nicht Anlaß zu Fehlern bei der Rohfaserbestimmung gibt, wenn es sich hauptsächlich um tert. Calciumphosphat oder um Knochenmehl handelt, wären also bei dem vom Weender-Verfahren vorgeschriebenem Kochen mit Säure mindestens 400—800 ml 1,25%ige Schwefelsäure zu verwenden. Dies scheint mir indessen nicht ohne weiteres empfehlenswert, denn es mangelt an genügender Kenntnis darüber, welcherlei Veränderungen ein derart großer Säurezusatz bei den Rohfaserwerten verursachen könnte[2]. Es wurden darum die schon in meinen früheren Arbeiten[4,5] für eine Anzahl Futtermittel nach dem Weender-Verfahren (I) gefundenen Werte mit denjenigen verglichen, die sich für dieselben Futtermittel nach einem Verfahren (II) ergaben, das sich von dem vorgenannten nur dadurch unterschied, daß 800 ml Säure verwendet wurden. Weil beide Verfahren wegen des trägen Verlaufs der ersten Filtrierung oft schlecht reproduzierbare Werte liefern (vgl. [5]), wurden

Tabelle 1. *Wenn nicht anders angegeben, beträgt die Filtrierdauer 3—5 min.*

Nr.	Probe	Asche %	Fett %	I. Weender-Verfahren: Rohfaser % Parallelwerte	I. Weender-Verfahren: Rohfaser % Mittelwert	I. Weender-Verfahren: Durchschnittliche Fehler %	I. Weender-Verfahren: Dauer der 1. Filtrierung Std	II. Weender-Verfahren mit 800 ml Säure: Rohfaser % Parallelwerte	II. Weender-Verfahren mit 800 ml Säure: Rohfaser % Mittelwert	II. Weender-Verfahren mit 800 ml Säure: Durchschnittliche Fehler %	II. Weender-Verfahren mit 800 ml Säure: Dauer der 1. Filtrierung Std
1	Rübsenmehl . . .	7,6	1,7	15,60	15,58	15,59	0,1	1/6	16,31	15,81	16,06	3,1	—
2	Rübsenmehl . . .	7,7	3,5	13,62	13,38	13,50	1,8	—	14,80	14,36	14,58	3,0	2
3	Sonnenblumenkuchen	8,8	0,8	11,51	11,48	11,50	0,3	—	11,18	11,16	11,17	0,2	2
4	Baumwollkuchen .	6,7	9,0	11,28	10,85	11,07	3,9	3	11,75	11,46	11,61	2,5	3
5	Leinkuchen. . . .	5,9	7,0	9,08	8,99	9,04	1,0	1/2	10,27	10,04	10,16	2,3	2
5a	Leinkuchen. . . .	5,9	—	9,42	9,11	9,27	3,3	1/2	10,98	10,59	10,79	3,6	4
6	Erdnußkuchen . .	5,3	5,4	9,75	9,60	9,68	1,5	—	11,36	9,95	10,66	13,2	1/4
7	Erdnußkuchen . .	4,0	1,3	5,97	5,73	5,85	4,1	2	6,50	6,22	6,36	4,4	3
8	Sojaschrot	6,0	0,9	6,58	6,42	6,50	2,5	—	7,22	7,05	7,14	2,4	5/6
9	Haferfuttermehl. .	3,9	6,5	13,00	12,91	12,96	0,7	1/3	16,03	15,66	15,85	2,3	1/2
10	Weizenkleie . . .	6,4	4,4	9,43	9,43	9,43	0,0	—	9,46	9,39	9,43	0,7	—
11	Weizenfuttermehl .	4,0	4,5	7,10	6,90	7,00	2,9	—	7,25	6,75	7,00	7,1	3
12	Gerstenfuttermehl.	2,4	1,9	5,13	5,07	5,10	1,2	—	5,62	5,59	5,61	0,5	1/2
13	Maismehl.	1,3	4,5	2,66	2,45	2,56	8,2	1/2	2,89	2,72	2,81	6,0	1/3
14	Roggenmehl . . .	2,2	2,3	2,54	2,47	2,51	2,8	1	3,35	3,32	3,34	0,9	2
15	Gerstenmehl . . .	2,1	2,2	1,97	1,96	1,97	0,5	1	2,92	2,55	2,74	13,5	2
16	Haferflocken. . .	2,1	7,6	1,23	1,19	1,21	3,3	1	1,51	1,49	1,50	1,3	2
17	Weizenmehl . . .	2,6	3,0	1,01	0,95	0,98	6,1	1	2,17	1,97	2,07	9,7	3
18	Weizenmehl . . .	1,0	1,3	0,49	0,36	0,43	30,2	1/2	1,23	1,10	1,17	11,1	7
19	Lebermehl	3,7	13,6	0,98	0,96	0,97	2,1	4	0,75	0,43	0,59	54,2	12
19a	Lebermehl	3,7	—	0,70	0,58	0,64	18,8	3	0,89	0,86	0,88	3,4	7
20	Futterhefe	6,9	0,7	4,38	3,81	4,10	13,9	22	—	—	—	—	[1]
21	Futterhefe	7,5	1,9	4,55	3,47	4,01	26,9	15	3,83	2,88	3,36	28,3	15
22	Timothee.	7,0	2,0	37,44	37,11	37,28	0,9		37,10	36,88	36,99	0,6	—
23	Luzerne.	8,9	1,6	35,54	35,32	35,43	0,6	—	37,40	37,12	37,26	0,8	—
24	Fleischknochenmehl	26,3	1,0	2,09	2,04	2,07	2,4	1/2	3,56	2,84	3,20	22,5	2
25	Dorschmehl . . .	32,5	0,6	2,12	1,78	1,95	17,4	5	—	—	—	—	[1]
26	Futtermittelgem. für Hühner . . .	44,0	2,4	5,75	5,71	5,73	0,7	3 1/2	2,46	1,44	1,95	52,3	12
27	Futtermittelgem. für Füchse	31,9	3,8	2,78	2,62	2,70	5,9	5	4,02	3,90	3,96	3,0	12

[1] Mehr als 24 Std.

Das Futtermittelgemisch für Hühner (Nr. 26) bestand aus 25% Futterhefe, 25% Maismehl, 47% Futterphosphat, 1,0% Magnesiumsulfat, 1,0% Natriumchlorid, 0,5% Eisen(II)-sulfat, 0,05% Mangan(II)-sulfat, 0,01% Kobaltchlorid, 0,01% Zinksulfat, 0,01% Kupfersulfat und 0,01% Kaliumjodid.

Das Futtermittelgemisch für Füchse (Nr. 27) bestand aus 35% Futterhefe, 17% Weizenkleie, 10% Maismehl, 5% Lebermehl, 30% Futterphosphat, 1,0% Eisen(II)-sulfat, 1,0% Magnesiumsulfat, 0,06% Mangan(II)-sulfat, 0,01% Zinksulfat, 0,01% Kupfersulfat, 0,01% Kobaltchlorid und 0,01% Kaliumjodid.

Tabelle 2. *Filtrierdauer 3—5 min.*

Nr.	Probe	Asche %	Fett %	III. Weender Verfahren mit Glaswollefiltrierung				IV. Weender Verfahren m. 800 ml Säure und Glaswollefiltrierung			
				Rohfaser %				Rohfaser %			
				Parallelwerte		Mittelwert	Durchschnittliche Fehler %	Parallelwerte		Mittelwert	Durchschnittliche Fehler %
1	Rübsenmehl . . .	7,6	1,7	14,37	14,22	14,30	1,0	13,57	13,43	13,50	1,0
2	Rübsenmehl . . .	7,7	3,5	13,82	13,69	13,76	0,9	12,78	12,50	12,64	2,2
3	Sonnenblumenkuchen	8,8	0,8	11,37	11,36	11,37	0,1	11,42	10,99	11,21	3,8
4	Baumwollkuchen.	6,7	9,0	10,86	10,60	10,73	2,4	9,81	9,69	9,75	1,2
5	Leinkuchen . . .	5,9	7,0	9,46	9,32	9,39	1,5	8,40	8,39	8,40	0,1
5a	Leinkuchen . . .	5,9	—	10,46	9,64	10,05	8,2	9,13	—	9,13	—
6	Erdnußkuchen .	5,3	5,4	9,03	8,89	8,96	1,6	9,14	8,91	9,03	2,5
7	Erdnußkuchen .	4,0	1,3	5,82	5,51	5,67	5,5	5,20	4,97	5,09	4,5
8	Sojaschrot . . .	6,0	0,9	6,86	6,77	6,82	1,3	6,40	6,36	6,38	0,6
9	Haferfuttermehl .	3,9	6,5	12,72	12,57	12,65	1,2	13,21	13,06	13,14	1,1
10	Weizenkleie . .	6,4	4,4	9,87	9,78	9,83	0,9	9,50	9,31	9,41	2,0
11	Weizenfuttermehl	4,0	4,5	6,49	6,32	6,41	2,7	6,79	6,66	6,73	1,9
12	Gerstenfuttermehl	2,4	1,9	5,07	5,02	5,05	1,0	4,67	4,39	4,53	6,2
13	Maismehl	1,3	4,5	2,67	2,59	2,63	3,0	2,60	2,57	2,59	1,2
14	Roggenmehl . . .	2,2	2,3	2,31	2,26	2,29	2,2	2,37	2,31	2,34	2,6
15	Gerstenmehl. . .	2,1	2,2	2,03	1,89	1,96	7,1	1,84	1,75	1,80	5,0
16	Haferflocken. . .	2,1	7,6	1,30	1,26	1,28	3,1	1,13	1,13	1,13	0,0
17	Weizenmehl . . .	2,6	3,0	0,99	0,96	0,98	3,1	0,92	0,92	0,92	0,0
18	Weizenmehl . . .	1,0	1,3	0,43	0,37	0,40	15,0	0,42	0,39	0,41	7,3
19	Lebermehl . . .	3,7	13,6	0,61	0,61	0,61	0,0	0,63	0,48	0,56	26,8
19a	Lebermehl . . .	3,7	—	0,47	0,36	0,42	26,2	0,30	—	0,30	—
20	Futterhefe . . .	6,9	0,7	0,49	0,33	0,41	39,0	0,37	0,37	0,37	0,0
21	Futterhefe . . .	7,5	1,9	0,41	0,31	0,36	27,8	0,33	0,31	0,32	6,3
22	Timothee	7,0	2,0	37,32	36,89	37,11	1,2	36,87	36,29	36,58	1,6
23	Luzerne.	8,9	1,6	35,59	35,18	35,39	1,2	35,43	35,29	35,36	0,4
24	Fleischknochenmehl	26,3	1,0	2,19	2,18	2,19	0,5	1,73	1,68	1,71	2,9
25	Dorschmehl . . .	32,5	0,6	1,39	1,21	1,30	13,8	0,81	0,67	0,74	18,9
26	Futtermittelgem.. für Hühner . .	43,9	2,3	2,36	2,31	2,34	2,1	1,27	1,24	1,26	2,4
27	Futtermittelgem. für Füchse . .	31,9	3,8	2,45	2,35	2,40	4,2	2,31	2,03	2,17	12,9

Das Futtermittelgemisch für Hühner (Nr. 26) bestand aus 25% Futterhefe, 25% Maismehl, 47% Futterphosphat, 1,0% Magnesiumsulfat, 1,0% Natriumchlorid, 0,5% Eisen(II)-sulfat, 0,05% Mangan(II)-sulfat, 0,01% Kobaltchlorid, 0,01% Zinksulfat, 0,01% Kupfersulfat und 0,01% Kaliumjodid.

Das Futtermittelgemisch für Füchse (Nr. 27) bestand aus 35% Futterhefe, 17% Weizenkleie, 10% Maismehl, 5% Lebermehl, 30% Futterphosphat, 1,0%, Eisen(II)-sulfat, 1,0%, Magnesiumsulfat, 0,06% Mangan(II)-sulfat, 0,01% Zinksulfat, 0,01% Kupfersulfat, 0,01% Kobaltchlorid und 0,01% Kaliumjodid.

auch Modifikationen der Verfahren zum Vergleich herangezogen, bei denen die Filtrierungen mit Glaswollestopfen und Filtrierrohr vorgenommen wurden (Verfahren III [vgl. [4, 5]] und IV). Das frühere Vergleichsmaterial wurde außerdem durch einige neue Futtermittel ergänzt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind, für die Trockensubstanz berechnet, in Tab. 1 (S. 89) und 2 wiedergegeben.

Bei einem Blick auf die Ergebnisse wird man auf die beträchtlichen Differenzen zwischen den bei Verfahren II erzielten Parallelwerten aufmerksam. Die Grenze von 0.30% ist bei diesem Verfahren in 41% der Fälle überschritten, während der entsprechende Wert beim Verfahren I 21%, beim Verfahren III 14% und beim Verfahren IV nur 7% beträgt. Überhaupt schwanken die Parallelwerte beim Verfahren II mehr als bei den drei anderen Verfahren. Der durchschnittliche Fehler ist beim Verfahren II in 74% und beim Verfahren IV in 52% der Fälle größer als 2,0%. Man hat indes zu berücksichtigen, daß die Menge der Rohfaser in diesen Fällen oft ziemlich gering gewesen ist. So hat sich z. B. die Differenz der nach dem Verfahren IV erhaltenen Parallelwerte in etwa der Hälfte aller Fälle auf weniger als 0,10% belaufen. Ferner erkennt man, daß die Werte der nach dem Verfahren IV gefundenen durchschnittlichen Fehlerprozente bei 76% kleiner sind als die nach dem Verfahren II gefundenen, sowie daß das Verfahren IV die Ausführung von Rohfaserbestimmungen auch aus manchen Futtermitteln erlaubt, für welche das Verfahren II wegen des zu trägen Filtrierens überhaupt nicht in Frage kommt.

Tab. 3 bringt eine Übersicht über die gegenseitige Differenz der nach den obigen Verfahren gefundenen Mittelwerte für die Rohfaser. Wir sehen, daß die Erhöhung der Säuremenge auf 800 ml beim Weender Verfahren in $^2/_3$ der Fälle den Rohfaserwert um mehr als 0,50% verändert, und bei einem Drittel übersteigt die Differenz sogar 1,0%. Dies rührt größtenteils von der Trägheit der ersten Filtrierung her, denn beim Filtrieren mit Glaswollestopfen und Filtrierrohr treten derartige Ab-

Tabelle 3.

Nr.	I—II	III—IV	Nr.	I—II	III—IV	Nr.	I—II	III—IV
1	— 0,47	+ 0,80	10	0,00	+ 0,42	19a	— 0,24	+ 0,12
2	— 1,08	+ 1,12	11	0,00	— 0,32	20	—	+ 0,04
3	+ 0,33	+ 0,16	12	— 0,51	+ 0,52	21	+ 0,65	+ 0,04
4	— 0,54	+ 0,98	13	— 0,25	+ 0,04	22	+ 0,29	+ 0,53
5	— 1,12	+ 0,99	14	— 0,83	— 0,05	23	— 1,83	+ 0,03
5a	— 1,52	+ 0,92	15	— 0,77	+ 0,16	24	— 1,13	+ 0,48
6	— 0,98	— 0,07	16	— 0,29	+ 0,15	25	—	+ 0,56
7	— 0,51	+ 0,58	17	— 1,09	+ 0,06	26	+ 3,78	+ 1,08
8	— 0,64	+ 0,44	18	— 0,74	— 0,01	27	— 1,26	+ 0,23
9	— 2,89	— 0,49	19	+ 0,38	+ 0,05			

weichungen nur in 35% bzw. 7% der Versuche auf. Der Säurezusatz beim Weender-Verfahren bewirkte im allgemeinen eine Verlängerung der Filtrierdauer und meistens auch eine Erhöhung der Rohfaserwerte. Beim Filtrieren mit Glaswollestopfen ergaben sich dagegen bei Säurezusatz so gut wie immer kleinere Werte für die Rohfaser.

Tabelle 4. *Wenn nicht anders angegeben, beträgt die Filtrierdauer 3—5 min.*

Nr.	Probe	II. Weender-Verfahren mit 800 ml Säure				IV. Weender-Verfahren mit 800 ml Säure und Glaswollefiltrierung			
		Rohfaser %		Durchschnittl. Fehler %	Dauer der 1. Filtrierung Std	Rohfaser %		Durchschnittl. Fehler %	
		Parallelwerte	Mittelwert			Parallelwerte	Mittelwert		
7	Erdnußkuchen								
7a	33,3% sek. Ca-Phosph.	4,48	4,00	4,24	11,3	—	3,36	3,20	3,28	4,9
7b	33,3% tert. Ca-Phosph.	4,22	3,91	4,07	7,6	1/6	3,47	3,47	3,47	0,0
7c	33,3% Ca-Carbonat	3,78	3,69	3,74	2,4	—	3,48	3,41	3,45	2,0
7d	33,3% Knochenmehl	4,70	4,33	4,52	8,2	1/3	3,70	3,57	3,64	3,6
11	Weizenfuttermehl									
11a	33,3% sek. Ca-Phosph.	4,63	4,61	4,62	0,4	1/6	4,28	4,08	4,18	4,8
11b	33,3% tert. Ca-Phosph.	4,36	4,21	4,29	3,5	1/6	4,43	4,40	4,42	0,7
11c	33,3% Ca-Carbonat	4,76	4,54	4,65	4,7	—	4,32	4,29	4,31	0,7
11d	33,3% Knochenmehl	5,41	5,31	5,36	1,9	2	4,77	4,63	4,70	3,0
20	Futterhefe									
20a	33,3% sek. Ca-Phosph.	2,18	1,95	2,07	11,1	11	0,30	0,24	0,27	22,2
20b	33,3% tert. Ca-Phosph.	—	—	—	—	*	0,34	0,32	0,33	6,1
20c	33,3% Ca-Carbonat	—	—	—	—	*	0,49	0,33	0,41	39,0
20d	33,3% Knochenmehl	—	—	—	—	*	0,55	0,49	0,52	11,5

* Mehr als 24 Std.

Unter Benutzung der Verfahren II und IV wurden auch vergleichende Versuche ausgeführt, bei denen man einigen der Futtermittel Calciumverbindungen zusetzte. Tab. 4 zeigt die Resultate. Es ergibt sich, daß das Verfahren II im allgemeinen zufriedenstellende Parallelwerte geliefert hat, doch weichen diese gewöhnlich mehr als beim Verfahren IV voneinander ab, wo die 0,30%-Grenze der Differenz der Parallelwerte in keinem einzigen Fall überschritten ist. Der durchschnittliche Fehler liegt bei beiden Verfahren meistens über 2,0%, scheint sich aber beim Verfahren IV im allgemeinen niedriger einzustellen. Weiter ist zu bemerken, daß das Verfahren IV die Rohfaserbestimmung auch aus Calciumverbindungen enthaltender Futterhefe erlaubt, was dagegen mit dem Verfahren II wegen der schlechten Filtrierbarkeit im allgemeinen nicht gelingt.

In Tab. 5 ist in der Spalte A angegeben, um wieviel Prozent die in Tab. 4 nach dem Verfahren II bestimmten mittleren Rohfaserwerte vom berechneten Wert abweichen, d. h. von demjenigen Wert, den sie nach

Verfahren III der Tab. 2 aufweisen müßten. Spalte A enthält auch die entsprechenden Zahlen für Fleisch- und Fischmehl sowie für zwei Futtermittelgemische (Nr. 24—27) aus Tab. 1 und 2. Die Berechnung erfolgte hier unter der Annahme, daß die betreffenden Aschen in ihrer Gänze aus Calciumsalzen bestehen. In der Spalte B sind entsprechend die nach dem

Tabelle 5.

Nr.	A	B	Nr.	A	B	Nr.	A	B
7a	+ 0,46	— 0,50	11c	+ 0,38	+ 0,04	24	+ 1,59	+ 0,10
7b	+ 0,29	— 0,31	11d	+ 1,09	+ 0,43	25	—	— 0,14
7c	— 0,04	— 0,33	20a	+ 1,80	0,00	26	+ 0,64	— 0,05
7d	+ 0,74	— 0,14	20b	—	+ 0,06	27	+ 2,33	+ 0,54
11a	+ 0,35	— 0,09	20c	—	+ 0,14			
11b	+ 0,02	+ 0,15	20d	—	+ 0,25			

Verfahren IV bestimmten mittleren Rohfaserwerte Calciumsalze enthaltender Futtermittel (sowie von Fleisch-, Fischmehl und Futtermittelgemischen) den nach Verfahren III von Tab. 2 bestimmten Rohfasermittelwerten reiner, calciumsalzfreier Futtermittel gegenübergestellt.

Es ergibt sich, daß bei Erhöhung der Säuremenge beim Weender-Verfahren auf 800 ml die Rohfaserwerte der Calciumverbindungen enthaltenden Futtermittel in 50% der Fälle mehr als 0,50% und in einem Drittel mehr als 1,0% vom berechneten Wert abweichen. Wird mit Glaswollestopfen und Filtrierrohr gearbeitet, so fallen die Ergebnisse befriedigend aus, indem sie sich nur in 6% der Fälle um mehr als 0,50% vom berechneten Wert unterscheiden. Ganz allgemein stehen die gefundenen Werte bei dieser Art des Filtrierens den berechneten näher als sonst. Das Verfahren von Mach u. Lepper wurde nicht in Fällen geprüft, wo das Futtermittelgemisch mehr als 33,3% Calciumverbindungen enthielt und wo demgemäß noch größere Säuremengen zu verwenden gewesen wären. Tatsache ist, daß es oft ganz unmöglich ist, aus dem Trübungsgrad der Lösung und der Menge des Bodensatzes Schlüsse in bezug auf die jedesmal nötige Säuremenge zu ziehen.

Was die von einigen Kontrollaboratorien empfohlene Verfahrungsweise betrifft, so reicht der durch Titrieren ermittelte Säurezusatz nach unseren Versuchen lange nicht zur völligen Auflösung des Calciumcarbonats bzw. des Knochenmehls aus, jedenfalls nicht dann, wenn das Futtermittelgemisch größere Mengen von diesen Calciumverbindungen enthält. Der auf Grund des Aschegehalts berechnete Säurezusatz genügt in diesen Fällen nicht, auch wenn die Knochenasche als Hydroxylapatit gerechnet wird, was der tatsächlichen Zusammensetzung der Knochenasche besser entspricht als das Tricalciumphosphat.

Beim Verfahren von Puranen u. Tomula lösen sich Knochenmehl, tert. und sek. Calciumphosphat oder Calciumcarbonat beim Kochen mit

Tabelle 6. *Wenn nicht anders angegeben, beträgt die Filtrierdauer 3—5 min.*

Nr.	Probe	I. Weender Verfahren					III. Weender Verfahren mit Glaswollefiltrierung				V. Verfahren von Puranen und Tomula					VI. Verfahren von Puranen und Tomula mit Glaswollefiltrierung			
		Rohfaser %			Durchschnittl. Fehler %	Dauer der 1. Filtrierung Std	Rohfaser %				Rohfaser %					Rohfaser %			
		Parallelwerte		Mittelwert			Parallelwerte		Mittelwert	Durchschnittl. Fehler %	Parallelwerte		Mittelwert	Durchschnittl. Fehler %	Filtriergeschwindigkeit Std	Parallelwerte		Mittelwert	Durchschnittl. Fehler %
7	Erdnußkuchen . .										5,10	5,05	5,08	1,0	—	5,23	5,13	5,18	1,9
7a	33,3% sek. Ca-Phosph.. . . .	4,73	4,34	4,54	8.6	—	4,26	4,02	4,14	5,8	5,09	5,04	5,07	1,0	—	3,60	3,53	3,57	2,0
7b	33,3% tert. Ca-Phosph.	5,82	5,82	5,82	0,0		6,06	5,85	5,96	3,5	6,37	6,34	6,36	0,5	—	3,71	3,67	3,69	1,1
7c	33,3% Ca-Carbonat	5,88	5,82	5,85	1,0	—	4,40	4,29	4,35	2,5	7,79	6,20	7,00	22,7	15	5,50	5,46	5,48	0,7
7d	33,3% Knochenmehl	5,44	5,32	5,38	2,2	2	4,78	4,59	4,69	4,1	3,87	3,87	3,87	0,0		3,84	3,65	3,75	5,1
11	Weizenfuttermehl .										6,05	5,88	5,97	2,8	—	6,15	6,11	6,13	0,7
11a	33,3% sek. Ca-Phosph.	4,90	4,58	4,74	6,8		4,33	4,32	4,33	0,2	5,48	5,13	5,31	6,6	7	4,09	4,03	4,06	1,5
11b	33,3% tert. Ca-Phosph.	7,50	7,01	7,26	6,7		5,71	5,68	5,70	0,5	6,89	6,82	6,86	1,0		4,11	4,08	4,10	0,7
11c	33,3% Ca-Carbonat	5,99	5,74	5,87	4,3		4,78	4,75	4,77	0,6	9,20	9,07	9,14	1,4		7,18	7,11	7,15	1,0
11d	33,3% Knochenmehl	5,35	5,17	5,26	3,4		5,42	5,40	5,41	0,4	4,78	4,68	4,73	2,1	$1^1/_2$	5,42	5,40	5,41	0,4
20	Futterhefe.										2,85	2,83	2,84	0,7	2	1,79	1,55	1,67	14,4
20a	33,3% sek. Ca-Phosph.	4,12	3,43	3,78	18,3	10	0,49	0,41	0,45	17,8	4,60	4,12	4,36	11,0	$1^1/_2$	0,20	0,17	0,19	15,8
20b	33,3% tert. Ca-Phosph.	14,03	13,21	13,62	6,0	8	0,91	0,78	0,85	15,3	6,95	6,63	6,79	4,7	$2^1/_2$	2,89	2,66	2,78	8,3
20c	33,3% Ca-Carbonat	11,39	11,20	11,30	1,7	10	1,67	1,63	1,65	2,4	8,78	7,92	8,35	10,3	2	7,55	7,53	7,54	0,3
20d	33,3% Knochenmehl	10,18	9,77	9,98	4,1	10	1,70	1,63	1,67	4,2	8,26	8,02	8,14	2,9	$1^1/_2$	3,52	3,07	3,30	13,6

Säure nicht vollständig auf, wenn das Futtermittelgemisch ihrer 33,3% oder mehr enthält. Ein Teil des übrigbleibenden festen Salzes wird von Calciumsulfat gebildet, das durch Einwirkung der Schwefelsäure entstanden ist. Beim Kochen mit Alkali wurden, wie zu beobachten war, von den beim Kochen mit Säure gelösten Salzen außer den Phosphaten und Sulfat wahrscheinlich auch Calciumhydroxyd ausgefällt. Berücksichtigt man, daß letzteres bei 100° C noch nicht in Calciumoxyd und Wasser zerfällt, wohl aber vollständig bei 550° C, müssen die der Rohfaser beigemengten Salze noch beim Verbrennen der wärmeschranktrocknen Rohfaser einen Teil ihres Gewichtes einbüßen, woraus sich falsche Werte für die Rohfaser ergeben. Auch beim Weender Verfahren kann ein Teil der beim Kochen mit Säure ungelöst gebliebenen Calciumverbindungen beim Kochen mit Alkali als Calciumhydroxyd ausgefällt werden. Um zu erfahren, in welchem Ausmaß verschiedene Calciumverbindungen die nach dem Weender Verfahren (I) und dem Verfahren von Puranen u. Tomula (V) ausgeführten Rohfaserbestimmungen beeinflussen, wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tab. 6 wiedergegeben sind. Gleichzeitig wurde auch geprüft, inwiefern ein rascheres Filtrieren (mit Glaswollestopfen und Filtrierrohr) und das infolgedessen wirksamere Waschen geeignet wären, die nach dem Verfahren von Puranen u. Tomula sowie dem Weender Verfahren erzielten Resultate zu verbessern (Spalten VI und III in der Tabelle). In den Spalten A—D von Tab. 7 ist in der Reihenfolge der Tab. 6 angegeben, um wieviel die nach den Verfahren I, III, V und VI bestimmten mittleren Rohfaserwerte in Tab. 6 von demjenigen Wert abweichen, den das betreffende Futtermittel bei der nach denselben Verfahren durchgeführten Rohfaserbestimmung, aber ohne zugesetzte Calciumverbindungen, aufweisen müßte.

Tabelle 7.

Nr.	A	B	C	D	Nr.	A	B	C	D
7a	+ 0,64	+ 0,36	+ 1,68	+ 0,12	11c	+ 1,20	+ 0,50	+ 5,16	+ 3,06
7b	+ 1,92	+ 2,18	+ 2,97	+ 0,24	11d	+ 0,59	+ 1,14	+ 0,75	+ 1,32
7c	+ 1,95	+ 0,57	+ 3,61	+ 2,03	20a	+ 1,05	+ 0,18	+ 2,47	— 0,92
7d	+ 1,48	+ 0,91	+ 0,48	+ 0,30	20b	+ 10,89	+ 0,58	+ 4,90	+ 1,67
11a	+ 0,07	+ 0,06	+ 1,33	— 0,03	20c	+ 8,57	+ 1,38	+ 6,46	+ 6,43
11b	+ 2,59	+ 1,43	+ 2,88	+ 0,01	20d	+ 7,25	+ 1,40	+ 6,25	+ 2,19

Aus den Tab. 6 und 7 ist zu ersehen, daß die Parallelwerte der Bestimmungen nur im Falle der Glaswollefiltrierung in beiden Verfahren meist befriedigend übereinstimmen. Das durchschnittliche Fehlerprozent ist jedoch bei Verfahren III gewöhnlich zu groß, bei Verfahren VI im allgemeinen zufriedenstellend. Die Ergebnisse sind aber oft ziemlich schlecht reproduzierbar, und zwar insbesondere bei Gegenwart von

Calciumcarbonat oder tert. Calciumphosphat. Die den Rohfaserwert der Futtermittel erhöhende Wirkung der Calciumverbindungen ist so gut wie immer zu beobachten, sie ist bei allen vier Verfahren beträchtlich. Der Umstand, daß die Verfahren III und VI fast durchgehends bessere

Tabelle 8. *Wenn nicht anders angegeben, beträgt die Filtrierdauer 3—5 min.*

Nr.	Probe	VII. Verfahren von Puranen und Tomula mit 25 ml Trilon B-Lösung				VIII. Verfahren von Puranen und Tomula mit 25 ml Trilon B-Lösung u. Glaswollefiltrierung			
		Rohfaser %		Durchschnittliche Fehler %	Filtriergeschwindigkeit Std	Rohfaser %		Durchschnittliche Fehler %	
		Parallelwerte	Mittelwert			Parallelwerte	Mittelwert		
7	Erdnußkuchen								
7a	33,3% sek. Ca-Phosph.	3,71	3,70	3,71	0,3	—	3,84	3,68	3,76	4,3
7b	33,3% tert. Ca-Phosph.	4,26	4,16	4,21	2,4	—	3,98	3,84	3,91	3,6
7c	33,3% Ca-Carbonat	3,98	3,85	3,92	3,3	—	3,73	3,60	3,67	3,5
7d	33,3% Knochenmehl	4,88	4,25	4,57	13,8	1/2	4,10	4,07	4,09	0,7
11	Weizenfuttermehl									
11a	33,3% sek. Ca-Phosph.	4,12	4,03	4,08	2,2	—	4,20	4,15	4,18	1,2
11b	33,3% tert. Ca-Phosph.	4,25	4,18	4,22	1,7	—	4,46	4,42	4,44	0,9
11c	33,3% Ca-Carbonat	4,17	4,11	4,14	1,4	—	4,04	4,04	4,04	0,0
11d	33,3% Knochenmehl	4,67	4,64	4,66	0,6	—	4,49	4,45	4,47	0,9
20	Futterhefe									
20a	33,3% sek. Ca-Phosph.	3,59	2,79	3,19	25,1	4	0,16	0,16	0,16	0,0
20b	33,3% tert. Ca-Phosph.	2,71	2,36	2,54	13,8	3	0,86	0,73	0,80	16,3
20c	33,3% Ca-Carbonat	2,83	2,34	2,59	18,9	4	0,25	0,18	0,22	31,8
20d	33,3% Knochenmehl	3,61	3,53	3,57	2,0	4 1/2	0,56	0,52	0,54	7,4
24	Fleischknochenmehl	2,28	2,14	2,21	6,3	—	2,38	1,94	2,16	20,4
25	Dorschmehl	0,99	0,93	0,96	6,3	1/6	0,74	0,64	0,69	14,5
26	Futtermittelgem. für Hühner	2,10	1,85	1,98	12,6	1	1,12	1,06	1,09	5,5
27	Futtermittelgem. für Füchse	2,83	2,68	2,76	5,4	1/4	2,03	1,87	1,95	8,2

Ergebnisse als die Verfahren I und V lieferten, scheint hauptsächlich davon herzurühren, daß der feinste Anteil der Calciumverbindungen beim Filtrieren teilweise das Glaswollefilter durchläuft.

Zur Vervollständigung der Versuche, die ich früher[6] unternommen habe, um den nachteiligen Einfluß der Calciumverbindungen durch Zugabe von Äthylendiamintetraessigsäure (Trilon B-Lösung) auszuschalten, mögen in Tab. 8 noch einige zusätzliche Versuche mitgeteilt werden, in denen dasselbe Material wie in den vorhergehend beschriebenen Versuchen zur Anwendung kam. Im Verfahren VII wurde die von mir früher befolgte Arbeitsweise benutzt. Die Menge der Trilon B-Lösung betrug 25 ml. Das Verfahren VIII war vom Verfahren VII nur dadurch verschieden, daß das Filtrieren mit Glaswollestopfen und Filtrierrohr stattfand. Aus den Versuchsergebnissen ist zu ersehen, daß die Parallel-

werte (abgesehen von der Futterhefe nach Verfahren VII) fast ausnahmslos um bedeutend weniger als 0.30% differierten. Der durchschnittliche Fehler lag zwar bei beiden Verfahren meist über 2,0%; berücksichtigt man aber den geringen Betrag der Rohfaserwerte, so kann der Fehler beim Verfahren VIII in den meisten Fällen nicht als ungebührend hoch angesehen werden.

Tabelle 9.

Nr.	A	B	Nr.	A	B	Nr.	A	B
7a	— 0,07	— 0,02	11c	— 0,13	— 0,23	24	+ 0,60	+ 0,55
7b	+ 0,43	+ 0,13	11d	+ 0,39	+ 0,20	25	+ 0,08	— 0,19
7c	+ 0,14	— 0,11	20a	+ 2,92	— 0,11	26	+ 0,67	— 0,22
7d	+ 0,79	+ 0,31	20b	+ 2,27	+ 0,53	27	+ 1,13	+ 0,32
11a	— 0,19	— 0,09	20c	+ 2,32	— 0,05			
11b	— 0,05	+ 0,17	20d	+ 3,30	+ 0,27			

In Tab. 9 ist in der Spalte A angegeben, um wieviel die nach dem Verfahren VII bestimmten Rohfaserwerte aus Tab. 8 von denjenigen Werten abweichen, die sich aus den nach Verfahren III (Tab. 2) bestimmten Rohfaserwerten unter der Annahme berechnen lassen, daß die Asche der vier zuletzt aufgeführten Futtermittel durchweg aus Calciumsalzen besteht. Spalte B enthält einen entsprechenden Vergleich der nach dem Verfahren VIII erhaltenen Werte. Die Tabelle erweist, daß beide Arbeitsweisen im allgemeinen befriedigende Resultate liefern. Die Werte nach dem Verfahren VIII sind meist noch besser als die nach dem Verfahren VII. Unbefriedigend sind die in Gegenwart von Futterhefe (Nr. 20a—d, 26 und 27) nach VII erhaltenen Resultate.

Die Anwendbarkeit des Verfahrens von Hirsjärvi u. Andersen ist nicht hinreichend in solchen Fällen geprüft worden, in denen das Futtermittel über 33% Calciumverbindungen enthalten hat, die ausgeführten Versuche weisen jedoch darauf hin, daß durch Mengenerhöhung der Trilon B-Lösung auch in sehr Ca-reichen Futtermitteln befriedigende Resultate zu erzielen wären. Es empfiehlt sich jedoch, die Bestimmung mit einer entsprechend geringeren Menge des Futtermittels auszuführen, statt die Menge der Trilon B-Lösung sehr hoch ansteigen zu lassen.

Bisher liegt nur spärliches Versuchsmaterial über die Anwendung von Trilon B-Lösung vor. Man könnte deshalb die beobachteten günstigen Ergebnisse zufälligen Fehlerkompensationen zuschreiben. Um diesem Verdacht entgegenzutreten, sind in Tab. 10 (S. 98) Ergebnisse von Versuchen zusammengestellt, in welchen die Wirkung des Verfahrens von Hirsjärvi und Andersen (VIII) mit 25 ml Trilon B-Lösung und Glaswollefiltrierung auf gewisse Futtermittel geprüft wurde. Tab. 11 (S. 98) zeigt die Abweichungen der in Tab. 10 mitgeteilten Mittelwerte von den entsprechenden, nach dem Verfahren III erhaltenen Mittelwerten aus Tab. 2 (S. 90). Es ergibt sich,

daß die bei Verwendung von 25 ml Trilon B-Lösung erhaltenen Parallelwerte eine etwa ebenso gute Übereinstimmung aufweisen, wie die nach dem Weender-Verfahren mit 800 ml Säure und Glaswollefiltrierung gefundenen Zahlen. Gleiches gilt auch für die Prozentbeträge des durch-

Tabelle 10.

Nr.	Probe	VIII. Verfahren von Puranen und Tomula mit 25 ml Trilon B-Lösung und Glaswollefiltrierung			
		Rohfaser %			Durchschnittl. Fehler %
		Parallelwerte		Mittelwert	
1	Rübsenmehl	15,04	14,69	14,87	2,4
2	Rübsenmehl	13,93	13,69	13,81	1,7
3	Sonnenblumenkuchen	11,31	10,97	11,14	3,1
4	Baumwollkuchen	9,70	9,57	9,64	1,3
6	Erdnußkuchen	8,53	8,47	8,50	0,7
8	Sojaschrot	7,28	7,13	7,21	2,1
9	Haferfuttermehl	13,03	13,00	13,02	0,2
10	Weizenkleie	9,46	9,43	9,45	0,3
11	Weizenfuttermehl	6,46	6,39	6,43	1,1
12	Gerstenfuttermehl	4,64	4,34	4,49	6,7
13	Maismehl	2,48	2,36	2,42	5,0
14	Roggenmehl	2,22	2,06	2,14	7,5
15	Gerstenmehl	1,82	1,77	1,80	2,8
16	Haferflocken	1,09	1,09	1,09	0,0
17	Weizenmehl	0,83	0,80	0,82	3,7
18	Weizenmehl	0,35	0,29	0,32	18,8
19	Lebermehl	5,56	5,34	5,45	4,0
20	Futterhefe	0,46	0,34	0,40	30,0
21	Futterhefe	0,49	0,38	0,44	25,0
22	Timothee	35,91	35,86	35,89	0,1
23	Luzerne	36,29	36,06	36,18	0,6

Tabelle 11.

Nr.	Differenz	Nr.	Differenz	Nr.	Differenz
1	+ 0,57	10	— 0,38	17	— 0,16
2	+ 0,05	11	+ 0,02	18	— 0,08
3	— 0,23	12	— 0,56	19	+ 4,84
4	— 1,09	13	— 0,21	20	— 0,01
6	— 0,46	14	— 0,15	21	+ 0,08
8	+ 0,39	15	— 0,16	22	— 1,22
9	+ 0,37	16	— 0,19	23	+ 0,79

schnittlichen Fehlers, die die Grenze von 2,0% überschreiten. Auch das Verhältnis der Mittelwerte zu den nach dem Weender-Verfahren mit Glaswollefiltrierung gefundenen fallen bei beiden Verfahren ihrer Größenordnung nach zusammen. Vom Verfasser ausgeführte Versuche zeigen außerdem, daß die gefundenen Werte der Rohfaser in diesen Fällen

praktisch nicht verändert werden, selbst wenn die Menge der Trilon B-Lösung auf 150 ml erhöht wird.

Schlußbetrachtungen.

Ausgeführte Versuche zeigen, daß zur Rohfaserbestimmung aus reichlich Calciumverbindungen enthaltenden Futtermitteln von den bis jetzt vorliegenden Verfahren nur das Verfahren von Mach u. Lepper sowie dasjenige von Hirsjärvi u. Andersen mit Erfolg herangezogen werden können. In beiden Fällen ist dann jedoch das Filtrieren mit Glaswollestopfen und Filtrierrohr vorzunehmen, denn die lange Filtrierdauer ohne diese Hilfsmittel läßt in beiden Verfahren bedeutende Fehler entstehen. Beide jedoch liefern unter sich gleichwertige Resultate, das von Hirsjärvi u. Andersen ist aber rascher und praktischer.

Bei der Ausführung der vorliegenden Untersuchung ist mir Frau Kaarina Lindqvist behilflich gewesen. Ihr sei hierfür an dieser Stelle bestens gedankt.

Literatur.

[1] Arbejdsmetoder for Kemiske Undersøgelser af maelk og meijeriprodukter, foderstoffer samt gødningsstoffer og grundforbedringsmidler, S. 36. København 1941. — [2] Bidwell, G. L., and G. P. Walton: J. Assoc. off. agric. Chemists **2**, 32 (1917). — [3] Hende, A. V., A. de Buck u. A. Landus: Meded. Landbouwhogeschool Gent **13**, 193 (1948). — [4] Hirsjärvi, V. P.: diese Z. **147**, 81 (1955). — [5] Hirsjärvi, V. P., u. L. Andersen: diese Z. **141**, 348 (1954). — [6] Hirsjärvi, V. P., u. L. Andersen: diese Z. **136**, 177 (1952); Suomen Kemistilehti A **25**, 104 (1952). — [7] Hüni, K.: Landwirtsch. Jb. **65**, 726 (1951). — [8] Kungl. Lantbruksstyrelsens kungörelse **6**, 41 (1950). — [9] Lepper, W.: Landwirtsch. Versuchsstat. **117**, 125 (1953); vgl. diese Z. **101**, 456 (1935). — [10] Lutenberg, C., u. E. Mirer: Z. Unters. Lebensmittel **69**, 331 (1935); vgl. diese Z. **105**, 142 (1936). — [11] Mach, F., u. W. Lepper: Landwirtsch. Versuchsstat. **104**, 313 (1926). — [12] Puranen, U. H., u. E. S. Tomula: Acta chem. fenn. **3**, 85 (1930); vgl. diese Z. **88**, 64 (1932).

Dr. V. P. Hirsjärvi, Staatliches agrikulturchemisches Laboratorium, Helsinki I, Liisankatu 8 G (Finnland).

Department of Chemistry, Andhra University, Visakhapatnam (India).

Volumetric Estimation of Uranium — Part I, with Potassium Dichromate.

Using N-Phenyl Anthranilic Acid as Inside Indicator.

By

V. Panduranga Rao, B. V. S. R. Murty and G. Gopala Rao.

(Eingegangen am 9. Mai 1955.)

Among the various volumetric methods available for the estimation of hexavalent uranium salts, the most widely adopted method consists in the reduction of the uranium VI salt in the Jones reductor in a solution

containing 2 to 5 per cent sulphuric acid (v/v) and the subsequent titration of the uranium IV salt with a suitable oxidising agent.

It has been the experience of many investigators that during this reduction some uranium III salt is also formed. Investigations of Lundell and Knowles[10], Furman and Schoonover[6] have conclusively shown that the uranium III salt can readily be oxidised to the uranium IV salt by passing a stream of air through the reduced solution for about 5 minutes. They also found that the uranium IV salt solution is quite stable in air at the room temperature provided the sulphuric acid concentration is adequate. Treadwell[17], Ewing and Eldridge[5] and Pierlé[13] have also noticed that the reduction of hexavalent uranium in the Jones reductor yields a mixture of uranium III and uranium IV states. The first two sets of investigators have noticed the formation of U^{III} also during reduction with cadmium amalgam. Nitrates should be absent for the success of this volumetric method. Fluorides, oxalates and hypophosphite should also be absent, as they precipitate uranium IV. The presence of 0.3 to 0.4 gm. of phosphoric acid per sample of 0.4 to 0.5 gm. of uranium has little or no effect. However, if the phosphate content is appreciably greater than this, uranium phosphate precipitates in the Jones reductor and in the reduced solution. Moreover, phosphate retards the reduction of uranium VI, when present in high concentration. Recently Schreyer and Baes jr.[14] reported that it was possible to reduce all the uranium VI quantitatively to uranium IV, avoiding the formation of uranium III salt, even by the Jones reductor, if the reduction of the uranium VI salt is carried out in 4—5 N sulphuric acid, in the presence of a high concentration of phosphoric acid.

Nakazono[12] stated that uranium VI is quantitatively reduced to uranium IV with a saturated mercury-zinc amalgam. Similar results were obtained by Mason, Pekola and Furman[11] by shaking the uranium VI solution (containing 5 –15% sulphuric acid) with 5 ml. of liquid zinc amalgam for 5 minutes and separating the amalgam. Birnbaum and Edmonds[3] reported that uranium VI is quantitatively reduced to uranium IV in hot 4 M hydrochloric acid solution in a Walden silver reductor. Beans, Edmonds and Birnbaum[1] later recommended a slightly modified procedure for use with the silver reductor; 50 ml. of the uranium IV solution (4 molar with respect to sulphuric acid and 1 molar with respect to hydrochloric acid) was heated to 70 –75° C. and passed through a preheated reductor at the rate of about 20 ml. per minute. According to Koblic[8] finely divided lead reduces uranium VI to uranium IV in hydrochloric acid solution without the formation of any uranium III. Cooke, Hazel and McNabb[4] as also Sill and Peterson[15] used a lead reductor to reduce uranium VI in hydrochloric acid solution quantitatively to the uranium IV state avoiding the formation of uranium III state. A high concentration of sulphate can be tolerated provided a sufficient concentration of hydrochloric acid is present.

Among the oxidants that have been used for the titration of reduced uranium IV solution are potassium permanganate, ceric sulphate, potassium dichromate, potassium bromate, ferric alum and sodium vanadate. We have now carried out a thorough investigation on the use of potassium dichromate in view of the uncertain results obtained by previous investigators in the direct titration of uranium IV solutions with this reagent.

Belcher, Gibbons and West[2] recommended carrying out the titration of potassium dichromate at a temperature of 60° C electro-

metrically with uranium IV solution, using a bright platinum electrode. According to them the reaction is sluggish at the room temperature making the end point rather indistinct. Ewing and Eldridge[5] carried out electrometrically the reverse titration of a mixture of uranium III and uranium IV solution obtained by reducing uranium VI solution in hydrochloric acid solution. Their results plotted as a graph show two end points, although the slope of the second end point does not show clearly the point of inflection. They also made titrations, varying the concentrations of sulphuric acid from 2—20 ml. of conc. sulphuric acid per 100 ml. of the solution. The first end point does not seem to be very much effected by the change in the concentration of the acid, whereas the second end point is greatly effected. Their curves show that no accurate end point was obtained with an acid concentration above 2 ml. for each 100 ml.

Kolthoff and Lingane[9] found that it is not feasible to carry out the titration of uranium IV salt with potassium dichromate using diphenylamine (DA) or diphenylamine sulphonic acid (DAS) as inside indicators. They ascribed the difficulty to the slowness of the colour development of the indicator at the end point. They found that the U^{VI} salt formed retards the colour change of the diphenylbenzidine indicator. They overcame the difficulty by the addition of an excess of ferric alum solution before carrying out the titration with dichromate. Under such conditions, the following reaction takes place.

$$U^{IV} + 2\,Fe^{III} \rightarrow U^{VI} + 2\,Fe^{II}.$$

The titration under such conditions is nearly equivalent to the titration of a Fe^{II} salt solution.

Diphenylamine sulphonic acid is stated to give a more pronounced colour change than diphenylamine or diphenylbenzidine. Even with the addition of ferric alum in excess Kolthoff and Lingane[9] recommended that the titration with dichromate be carried out slowly with constant mixing of the solution and finally dropwise as the equivalence point was approached.

In the present investigation, we have made a study of the usefulness of N-phenylanthranilic acid (NPA) as an inside indicator in the direct titration of uranium IV salt with potassium dichromate at the room temperature.

N-phenylanthranilic acid has been introduced by Syrokomskij and Stiepin[16] who have determined its normal oxidation potential as + 1.08 V with reference to NHE. This substance was first prepared by Kirsanov and Čerkasov[7]. Syrokomskij and Stiepin[16] prepared a 0.005 molar solution of the indicator in sodium carbonate solution of appropriate strength and used 3—5 drops of the solution for every

titration. However, it is usual to prepare a 0.1 per cent (w/v) solution of the substance by dissolving 0.1 gm. in an equivalent quantity of sodium carbonate solution and then diluting to 100 ml. This indicator shows a colour change from colourless to pink with an excess drop of the oxidant without any intermediate colour.

The indicator is useful for titrations with potassium permanganate and ceric sulphate at low acidities. With potassium dichromate the acidity must be not less than 2 N; titrations with sodium or ammonium vanadate requires a still higher acidity, from 5—6 N. The colour of the oxidized form of the indicator is stable for several hours. The indicator is very nearly ideally reversible. Back titrations of an oxidant with a reducing solution (ferrous iron) can also be carried out with very concordant results. The high value of the oxidation potential of the indicator is an advantage in the titration of Fe^{II} solution as it obviates the need for the addition of phosphoric acid which is indispensable with diphenylamine series of indicators.

For the satisfactory functioning of a redox-indicator it is necessary that: 1. the addition of a slight excess of the oxidant rapidly produces in sufficient concentration, the oxidised form of the indicator to enable the colour change to be noticed easily, 2. the oxidised form of the indicator is rapidly reduced by the reductant under titration. Hence the following experiments have been made to test if these criteria are satisfied by the system:

$$U^{IV} — K_2Cr_2O_7 — NPA.$$

The influence of varying the concentration of acid and of U^{VI} on the NPA — $K_2Cr_2O_7$ reaction have been studied.

Experimental.

Reaction between N-phenylanthranilic acid and potassium dichromate.

To 50 ml. of sulphuric acid solution are added one drop of 0.1 percent solution of N-phenylanthranilic acid and 0.05 ml. of 0.05 N potassium dichromate solution and the time taken for the appearance of the pink colour is noted in the presence of varying concentration of uranium VI salt (Table 1).

It is evident from the above results that: 1. the speed of the oxidation of NPA by potassium dichromate is slow but increases with the increase in the acid concentration and 2. that the oxidation of NPA by potassium dichromate is retarded by uranium VI salt even at the higher acid concentrations. However, we have made a very interesting observation that the addition of a trace of uranium IV salt to the NPA-dichromate system very markedly hastens the appearance of the pink colour of the oxidised indicator. We believe that the rapid reaction between uranium IV salt and dichromate induces the slow reaction between the indicator and the oxidant. This phenomenon can be easily demonstrated even at 3 to 4 N acid concentration.

Reaction between the oxidised indicator $(NPA)_{ox}$ and uranium IV.

We have also made experiments to see if the oxidised form of the indicator can be readily reduced by the uranium IV salt. We found that

Table 1. *Effect of acidity and concentration of uranium VI salt on the reaction between N-phenylanthranilic acid and potassium dichromate.*

Volume of uranium VI solution in ml.	Time taken for the appearance of the pink colour			
	2 N	3 N	4 N	5 N
Nil	light colour in 3 mins.	light colour in 120 secs.	light colour in 30 secs. slowly deepens	pink colour in 10 secs. deepens in 20 secs.
2.5	no colour even in 3 mins.	light colour in 150 secs.	light colour in 60 secs.	pink colour in 15 secs. deepens slowly
5.0	,,	no colour even in 3 minutes	no colour even in 3 minutes	light brown colour in 20 secs; does not deepen even in 3 minutes
10.0	,,	,,	,,	,,

this reduction is not fast enough. However, if a small trace of dichromate is added to the oxidised indicator $(NPA)_{ox}$ and U^{IV} system the colour is discharged rapidly.

If the amount of dichromate added is a little in excess, the colour is first discharged and then reappears. From this, we are obliged to conclude that the reaction between the dichromate and U^{IV} induces the reaction between the oxidised form of the indicator and the reductant, namely U^{IV}.

The reactions that appear to be important in connection with the proper functioning of the NPA as a reversible redox-indicator in the direct titration of uranium IV salt with potassium dichromate are summarised in the following scheme.

$$\text{(NPA) reduced} + K_2Cr_2O_7 \longrightarrow \quad \text{slow 1(a)}$$

$$\text{(NPA) reduced} + K_2Cr_2O_7 \xrightarrow{\text{traces of } U^{4+}} \quad \text{fast 1(b)}$$

$$\text{(NPA) oxidized} + U^{4+} \longrightarrow \quad \text{slow 2(a)}$$

$$\text{(NPA) oxidized} + U^{4+} \xrightarrow{\text{traces of } K_2Cr_2O_7} \quad \text{fast 2(b).}$$

Although reactions 1 (a) and 2 (a) are slow by themselves, it is possible to titrate U^{IV} salts readily and accurately with potassium dichromate with NPA as indicator at 4—5 N sulphuric acid concentration, in view of the reactions 1 (b) and 2 (b) being quite fast.

A large number of estimations of uranium IV salt with dichromate have been carried out at 4—5 N sulphuric acid concentration by the following procedure.

To 10—25 ml. of approximately 0.05 N uranium IV solution 50 ml. of 10 N sulphuric acid is added and diluted to 100 ml. Two drops of 0.1 percent solution of the NPA indicator are added and titrated with 0.05 N potassium dichromate solution till the pink colour of the oxidised indicator appears.

Typical results are given in the Table 2.

Table 2. *Estimation of uranium salt.*

	Millimols of uranium salt				
No.	taken	found	No.	taken	found
1	0.1890	0.1890	6	0.4614	0.4612
2	0.2520	0.2520	7	0.3076	0.3074
3	0.4410	0.4415	8	0.1538	0.1538
4	0.5040	0.5041	9	0.3428	0.3428
5	0.6152	0.6153	10	0.5142	0.5140

Summary.

1. Contrary to the general belief, we have found that the reaction between U^{IV} salt and potassium dichromate is rapid enough at the room temperature.

2. The general difficulty experienced in carrying out the direct volumetric titration of U^{IV} salt with potassium dichromate is now explained by us as being due to unsuitability of the indicators previously tried.

3. N-phenylanthranilic acid has been found by us to be very suitable as an inside indicator for the direct titration of U^{IV} salt with potassium dichromate. The titration can be carried out rapidly and accurately in the cold.

4. Although the reactions NPA — $K_2Cr_2O_7$ and oxidised (NPA) — U^{IV} are found to be inherently slow, the indicator still functions rapidly and reversibly because these reactions became very fast under the conditions of the titration due to the induced reactions.

References.

[1] Beans, H. T., S. M. Edmonds and N. Birnbaum: Rep. A-147, April 13, 1942. — [2] Belcher, R., D. Gibbons and T. S. West: Analyt. Chemistry **26**, 2051 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **145**, 293 (1955). — [3] Birnbaum, N., and S. M. Edmonds: Analyt. Chemistry **12**, 155 (1940); cf. Z. analyt. Chem. **124**, 120 (1942). — [4] Cooke, W. D., F. Hazel and W. M. McNabb: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **3**, 656 (1949); cf. Z. analyt. Chem. **132**, 56 (1951). — [5] Ewing, D. T., and E. F. Eldridge: J. Amer. chem. Soc. **44**, 1484 (1922); cf. Z. analyt. Chem. **64**, 344 (1924). — [6] Furman, N. H., and I. C. Schoonover: J. Amer. chem. Soc. **53**, 2561 (1931); cf. Z. analyt. Chem. **93**, 385 (1933). — [7] Koblic, O.: Chem. Listy **19**, 1 (1925); cf. Z. analyt. Chem. **93**, 381 (1933). — [8] Kolthoff, I. M., and J. J. Lingane: J. Amer.

chem. Soc. **55**, 1871 (1933); cf. Z. analyt. Chem. **99**, 121 (1934). — [9] Kirsanov, A. V., and V. M. Čerkasov: Bull. Soc. chim. France (5) **3**, 817 (1936); cf. Z. analyt. Chem. **111**, 196 (1937 38). — [10] Lundell, G. E. F., and H. B. Knowles: J. Amer. chem. Soc. **47**, 2637 (1925); cf. Z. analyt. Chem. **68**, 306 (1926). — [11] Mason, W. B., J. S. Pekola and N. H. Furman: Rep. A-1061 Nov. 17, 1944. — [12] Nakazono, T.: J. chem. Soc. Japan **58**, 1577 (1936). — [13] Pierlé, C. A.: Ind. Engng. Chem. **12**, 60 (1920); cf. Z. analyt. Chem. **93**, 375 (1933). — [14] Schreyer, J. M., and C. F. Baes jr.: Analyt. Chemistry **25**, 644 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **144**, 383 (1955). — [15] Sill, C. W., and H. E. Peterson: Analyt. Chemistry **24**, 1175 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **143**, 306 (1954). — [16] Syrokomskij, V. S., and V. V. Stiepin: J. Amer. chem. Soc. **58**, 928 (1936). — [17] Treadwell, W. D.: Helv. chim. Acta **5**, 732 (1922); cf. Z. analyt. Chem. **63**, 450 (1923).

Prof. G. Gopala Rao, D. Sc., Andhra University, Naoroji Road, Visakhapatnam-2 (India).

Department of Chemistry, Darjeeling Government College, Darjeeling (India).

Direct Complexometric Titration of Zirconium with Versene using SPADNS.

By

Gurupada Banerjee.

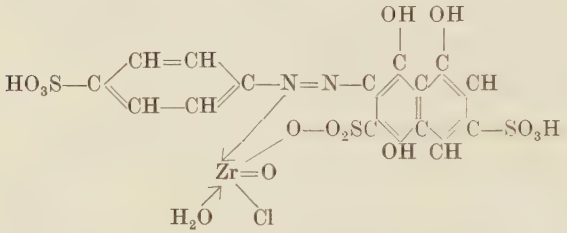
(Eingegangen am 16. Mai 1955.)

Introduction.

Zirconium is usually determined gravimetrically or colorimetrically. Among the gravimetric reagents, mandelic acid[9] and its derivates[4,14] are probably the most successful as they possess excellent selectivity for zirconium.

As gravimetric methods are time-consuming and rapid determination of zirconium is desirable, various colorimetric methods have been developed. Liebhafsky and Winslow[13] used alizarin, quinalizarin and purpurin for the colorimetric determination of the metal. Other spectrophotometric reagents like Thoron (Apans[11]), p-dimethylaminoazophenylarsonic acid[10], quercetin[8] etc. for zirconium are also mentioned in literature. Recently, however, a method has been developed by the author[1] for the spectrophotometric determination of microgram amounts of zirconium. The volumetric method[15] previously available was indirect, based on the precipitation of zirconium with mandelate, followed by titration of the anion. Thus, a direct volumetric method, in which zirconium itself is titrated will be of considerable interest. Kolthoff and Johnson[12] have shown that zirconium can be titrated amperometrically with m-nitrophenylarsonic acid. Titrimetric method following the precipitation of zirconium with oxalohydroxamic acid has also been described by Dhar and Das Gupta[5].

Prior to the development of versene (sodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid), direct volumetric methods for zirconium were unsatisfactory. The titration of zirconium in acid solution with Versene using Eriochrome Cyanine RC and Alizarol Cyanone RC indicators has been recently reported by FRITZ and FULDA[6]. Since versene offers a simple and direct titration but suffers from a lack of good indicators, an attempt has been made in this paper to extend its usefulness by application of a good indicator, SPADNS[1] (sodium salt of p-sulphophenylazo chromotropic acid) which permits the rapid and accurate titration of trace amounts of zirconium. The method is based on the fact that zirconium forms a crimson-pink lake with SPADNS in acid solution which is less stable than the colourless zirconium-versene complex. It has been possible to isolate the zirconium-SPADNS lake in acid solution and chemical analysis indicated the probable structure to be:



Free dye: scarlet-red zirconium lake: crimson-pink.

The reactions involved in the titration are:

$$Zr^{IV} + H_2V^{-2} = ZrV + 2H^+ \quad (1)$$

$$ZrIn + H_2V^{-2} + (x - 2)H^+ = ZrV + H_xIn \quad (2)$$

where V and In represent the versene—and indicator—radical respectively. When a solution of zirconium is titrated with versene in presence of SPADNS as indicator, after the bulk of zirconium has reacted with Versene as in reaction (1), the highly coloured zirconium-SPADNS complex is destroyed, marking the end point of titration. As little as 1 mg. of zirconium can be easily titrated by this method. The method proposed for the complexometric titration of zirconium (titration with a chelating agent) is selective as the colour change at the end point is sharp, from crimson-pink to orange-red. Furthermore, moderate quantities of numerous other ions do not interfere in the titration. Zirconium can be directly titrated in mixtures of zirconium-cerium, zirconium-lanthanum and zirconium-uranium and also in presence of large amounts of iron by adding ascorbic acid before titration.

Experimental.

Reagents and solutions. Pure SPADNS was prepared as outlined by BANERJEE[3] and its 0.4% solution was made with distilled water.

Standard zirconium nitrate solution (about 0.05 M) was prepared in 0.01 M hydrochloric acid and standardised by evaporation and ignition to the oxide. The zirconium concentration of this solution was 8.97 mg per ml.

Versene, 0.05 M aqueous solution was prepared from Merck's pure disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid. This titre was approximately 1.00 mg. of calcium per ml. It was standardised against calcium carbonate solution using murexide as indicator.

Standard calcium solution was made by dissolving 2.4970 g. of B.D.H. reagent grade calcium carbonate, previously dried at 110° C, in dilute HCl and diluting it to 1 litre with distilled water. This solution contained 1.00 mg. of calcium per ml.

Eastman Kodak, P 6361, murexide indicator was used for the titration of calcium. Stock solution of 0.01 (M) HCl solution was prepared from pure 12 (M) HCl. Solutions of all other metals used for interference study, were prepared by dissolving the A.R. quality nitrates, chlorides or sulphates in water, as the case may be and the metals were estimated by well-known methods.

Determination of zirconium.

Effect of p_H. In order to find out the range of acid concentration suitable for effective titration, determinations were carried out varying the p_H of the titrating solutions. Using SPADNS as indicator, quantitative results for zirconium have been obtained in the p_H range from 1.5 to 2.5. The titre values for zirconium are high above p_H 2.5 and slightly low below p_H 1.5. Using 0.01 (M) HCl, p_H values have been kept near about 2 throughout the experimental work.

Effect of temperature. Effect of temperature on titrating solutions has been studied and in some experiments, the zirconium solutions were heated for carrying titrations at different temperatures. From the observations, the titration of zirconium in hot solution is not recommended as there is possibility of hydrolysis of zirconium. If the solution is heated upto 80° C, zirconium-SPADNS lake decomposes and no satisfactory end point is detected.

Concentration of the indicator. 2 drops of 0.4% aqueous solution of SPADNS has been found to yield excellent results and this amount of indicator was added in each titrating solution throughout the experimental work.

Stoichiometry. In order to ascertain whether the complexometric method for zirconium can be made stoichiometric, tests were performed by titrating different aliquots of standard zirconium solution. The versene used for the titration of zirconium was standardised against calcium carbonate[7] using murexide as indicator. From the experimental results,

it has been observed that within ordinary titration error, the method is stoichiometric and a 1:1 zirconium-versene complex is formed.

Procedure.

A solution containing 8.97 to 35.88 mg. of zirconium was taken in an Erlenmeyer flask. The p_H was kept approximately within the range 2 –2.2 by adding 2 drops of 0.4% solution of the indicator and 0.01 (M) HCl to make the total volume 50 ml. Then the solution was titrated, with swirling, running a standard 0.05 (M) solution of versene from a microburette to disappearance of the crimson-pink colour. The end point was from crimson-pink to orange-red. The end point is so sharp that the titration can be done with the natural light and no blank is required for comparison. Results of some determinations have been entered in table 1 below:

Table 1. *Complexometric determination of zirconium.*

Zirconium taken mg.	Theoretical versene required, ml.	Actual versene required, ml.	Diff. ml.
8.97	3.81	3.80	— 0.01
8.97	3.81	3.82	+ 0.01
8.97	3.81	3.81	± 0.00
17.94	7.62	7.62	± 0.00
17.94	7.62	7.63	+ 0.01
17.94	7.62	7.62	± 0.00
35.88	15.25	15.24	— 0.01
35.88	15.25	15.25	± 0.00
35.88	15.25	15.24	— 0.01

Titration of zirconium in presence of iron(II) *and iron* (III), *cerium* (III), *lanthanum* (III), *and uranium.*

As ferric iron forms a very strong complex with versene (log K = 25.0)[6] and that of ferrous iron is weak (log K = 14.2)[6], it is expected that interference from ferric iron can be avoided by preliminary reduction prior to titration. In that case precaution should be taken to avoid aerial oxidation of Fe^{II} to Fe^{III} during the experiment.

Moreover, it has been observed that when the ratio of Zr:Fe^{II} exceeds 1:2, Fe^{II} interferes in the determination. During the present investigation, zirconium has been directly titrated in presence of Fe^{II} and Fe^{III} by adding ascorbic acid before titration. Therefore, the addition of ascorbic acid permits the quantitative determination of zirconium in presence of iron. Besides this, that, zirconium can also be titrated in presence of cerium, lanthanum and uranium, will be revealed from the results given in table 2.

Study of interferences.

Effects of various cations and anions on the titration of zirconium have also been studied and the results are listed in table 3 (p. 110). Anions like chloride, nitrate, acetate etc. do not interfere. Complex forming anions like

phosphate, molybdate, sulphate, fluoride and oxalate interfere seriously. Most of the cations when present in equimolar proportion to the zirconium concentration do not interfere in the titration which will be revealed from

Table 2. *Titration of zirconium in mixtures.*
Initial volume = 50 ml.

Metals taken, mg.		Ascorbic acid added, g.	Zirconium found, mg.	Diff. mg.
Zr	8.97		8.97	+ 0.00
Fe^{II}	12.50			
Zr	8.97		Fading of colour	
Fe^{II}	50.00			
Zr	8.97	1.00	8.95	— 0.02
Fe^{II}	50.00			
Zr	8.97	0.50	8.97	± 0.00
Fe^{III}	8.00			
Zr	8.97	0.50	8.96	— 0.01
Fe^{III}	24.00			
Zr	8.97		8.97	± 0.00
Ce^{III}	48.35			
Zr	8.97		8.96	— 0.01
La^{III}	51.25			
Zr	8.97		8.99	+ 0.02
La^{III}	102.50			
Zr	8.97		8.97	± 0.00
UO_2^{++}	16.24			
Zr	8.97		9.02	+ 0.05
UO_2^{++}	32.48			

the table 3 (p. 110). As thorium forms a strong lake with SPADNS and its interference is quantitative, the work on the complexometric titration of thorium has been taken up separately.

Discussion.

SPADNS has been found to yield a sensitive colour reaction with zirconium suitable for the direct titrimetric determination of the metal with versene. Titrations II have been carried out in 0.01 M HCl solution. Under the operating conditions, it is indicated that SPADNS forms a 1:1 complex with zirconium although a 2:1 complex is also formed in neutral solution. From p_H studies, it has been found that zirconium can be accurately titrated with versene in a wider p_H range from 1.5 to 2.5. The method acts selectively in the presence of many of the foreign ions normally appearing with zirconium.

Summary.

A method has been developed for the titrimetric determination of small amounts of zirconium which involves the direct titration of zirconium with versene in presence of SPADNS as indicator. The process of

titration is assessed by observing the disappearance of the crimson-pink zirconium-SPADNS complex. Quantities of zirconium from 8.97 mg. to 100 mg. can be directly titrated with versene when present in a volume of 50 ml. Satisfactory end points have been obtained by carrying out

Table 3. *Effect of other ions on titration of 8.97 mg. of zirconium.*

Ion added	Substance	Versene	
		Theoretical ml.	Actual ml.
Li^+	LiCl	3.81	3.80
Na^+	NaCl	3.81	3.81
K^+	KNO_3	3.81	3.81
NH_4^+	NH_4NO_3	3.81	3.81
Ag^+	$AgNO_3$	3.81	Interferes
Hg^{++}	$Hg(NO_3)_2$	3.81	3.81
Pb^{++}	$Pb(NO_3)_2$	3.81	3.79
Cu^{++}	$CuSO_4$	3.81	Interferes
Cd^{++}	$CdSO_4$	3.81	3.79
Sn^{++}	$SnCl_2$	3.81	Interferes
Ca^{++}	$CaCl_2$	3.81	3.81
Sr^{++}	$Sr(NO_3)_2$	3.81	3.80
Ba^{++}	$BaCl_2$	3.81	3.81
Mg^{++}	$MgSO_4$	3.81	3.81
Ni^{++}	$NiSO_4$	3.81	Interferes
Co^{++}	$CoSO_4$	3.81	3.84
V^{++}	VCl_2	3.81	3.79
Al^{3+}	$Al_2(SO_4)_3$	3.81	3.81
Mo^{3+}	$MoCl_3$	3.81	Interferes
Sb^{3+}	$SbCl_3$	3.81	Interferes
Bi^{3+}	$BiONO_3$	3.81	Interferes
Ce^{4+}	$Ce(NO_3)_4$	3.81	Interferes
Sn^{4+}	$SnCl_4$	3.81	Interferes
Ti^{4+}	$TiCl_4$	3.81	Interferes
F^-	NaF	3.81	Interferes
Ac^-	Na-acetate	3.81	3.81
VO_3^-	$NaVO_3$	3.81	3.81
MoO_4^{2-}	Na_2MoO_4	3.81	Interferes
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	3.81	Interferes
WO_4^{3-}	Na_3WO_4	3.81	Interferes
Citrate	Na-Citrate	3.81	Interferes
Oxalate	Na-oxalate	3.81	Interferes
Mandelate	Na-mandelate	3.81	3.83
Tartarate	Na-tartarate	3.81	Interferes
Alginate	Na-alginate	3.81	Interferes

the titration in the p_H range from 1.5 to 2.5. Large quantities of tervalent cerium and lanthanum do not interfere in the titration; zirconium can be titrated rapidly in mixtures of iron (II) and iron (III) by adding ascorbic acid before titration. Effects of uranyl and various other cations and anions on the titration have also been studied.

The author wishes to thank Dr. A. K. Ghosal, Principal, Darjeeling Government College for providing Laboratory facilities and to Dr. A. K. Mukherjee, Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta, for supplying the versene.

References.

[1] Banerjee, G.: Naturwissenschaften **7**, 177 (1955). — [2] Banerjee, G.: Direct complexometric titration of thorium with versene using SPADNS-Anal. chim. Acta (in press). — [3] Banerjee, G.: Rapid titrimetric determination of thorium with fluoride using SPADNS. Z. analyt. Chem. **146**, 417 (1955). — [4] Belcher, R., A. Sykes, and J. C. Tatlow: Anal. chim. Acta **10**, 34 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **144**, 363 (1955). — [5] Dhar, S. K., and A. K. Das Gupta: J. sci. Ind. Res. (India) **11** B, 500 (1952). — [6] Fritz, J. S., and M. O. Fulda: Analyt. Chemistry **26**, 1206 (1954); c. f. Z. analyt. Chem. **147**, 120 (1955). — [7] Goetz, C. A., F. C. Loomis and H. Diehl: Analyt. Chemistry **22**, 798 (1950); cf. Z. analyt. Chem. **132**, 442 (1951). — [8] Grimaldi, F. S., and C. E. White: Analyt. Chemistry **25**, 1886 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **144**, 365 (1955). — [9] Hahn, R.: Analyt. Chemistry **21**, 1579 (1949); cf. Z. analyt. Chem. **139**, 446 (1951). — [10] Hayes, W. G., and E. W. Jones: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 603 (1941); cf. Z. analyt. Chem. **143**, 234 (1954). — [11] Horton, A. D.: Analyt. Chemistry **25**, 1331 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **144**, 365 (1955). — [12] Kolthoff, I. M., and R. A. Johnson: J. electrochem. Soc. **98**, 138 (1951). — [13] Liebhafsky, H. A., and E. H. Winslow: J. Amer. chem. Soc. **60**, 1776 (1938). — [14] Oesper, R. E., and J. J. Klingenberg: Analyt. Chemistry **21**, 1509 (1949); cf. Z. analyt. Chem. **131**, 446 (1951). — [15] White, J. C.: Paper A-21, Anal. Information Meeting, Oak Ridge Nat. Lab. May. 1953.

Gurupada Banerjee, M. Sc., Darjeeling Government College, Darjeeling (India).

Der Luftauftrieb bei Balkenwaagen mit Schalt- und Neigungsgewichtseinrichtungen.

Ergänzung.

Von

Hans Ulbricht.

(Eingegangen am 16. Mai 1955.)

Herr Dr. Wolfgang Stuck, Krefeld, weist mich freundlicherweise darauf hin, daß in meinem unter obigem Titel veröffentlichten Aufsatz[1] die für eine „einschalige" Waage angegebene Gleichung (11) praktisch dann keine Gültigkeit hat, wenn man die Waage vor der Wägung in Gleichgewichtslage bringt, also wenn

$$m_{z\ \max}\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_z}\right)=m_g\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_g}\right)\text{ wird.}$$

Die für die Wägung entscheidende Vergleichsmasse ist dann bei der „einschaligen" Waage m_z.

[1] Diese Z. **145**, 161 (1955).

Der durch den Luftauftrieb bedingte Wägefehler ist dann bei der zweischaligen und der „einschaligen" Waage exakt gleich.

Bringt man die „einschalige" Waage daher vor der Wägung ohne Wägegut in Gleichgewichtslage, so gelten die gleichen Formeln, wie für die zweischalige Waage.

Beispiel 3 sowie die Folgerungen aus den Vergleichen der Beispiele 6 7 und 10/11 haben daher nur theoretischen Wert und gelten nur für den Fall, daß die Waage vor der Wägung nicht ins Gleichgewicht gebracht wurde. Beispiel 5 gibt daher nur eine Erklärung für eine Nullpunktsverschiebung infolge Änderung der Luftdichte. Ein diesbezüglicher Fehler wird durch ständige Nullpunkskontrolle ausgeschaltet.

Der Analytiker wird daher seine Waage vor jeder Wägung in den Gleichgewichtszustand bringen und somit die in dem Aufsatz aufgezeigten Vergleichsfehler vermeiden.

Ing. H. Ulbricht, Ebingen, Landhausstr. 29 (Württemberg).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Aluminium. *Zur massanalytischen Bestimmung von Aluminium mit Dinatriumäthylendiamintetraacetat* empfiehlt I. Sajó[1] 3 Arbeitsweisen, je nach Art der anwesenden Fremd-Ionen. 1. Man versetzt die Versuchslösung mit überschüssiger 0,05 m Komplexon III-lösung, neutralisiert gegen Phenolphthalein, fügt 10 ml Acetatpuffer (500 g Ammoniumacetat + 200 g Natriumacetat + 10 ml Eisessig auf 2000 ml verdünnt) zu und stellt dadurch auf p_H 6,0—6,3 ein. Die 70—80° C warme Lösung wird nach Zugabe von 1 g festem Indicatorgemisch (1 g Eriochromcyanin R + 500 g Kaliumnitrat) bis zum Auftreten der purpurvioletten Farbe mit 0,05 m Zinksulfatlösung titriert. Phosphat und Silicat stören. Wenn viel Calcium und Magnesium zugegen sind, wird die Lösung nicht gegen Phenolphthalein, sondern gegen Methylrot neutralisiert. Eisen wird mittitriert, muß daher getrennt bestimmt werden. — 2. Wenn die Lösung eine größere Menge von Phosphat enthält, ist der Farbwechsel mit Eriochromcyanin verschwommen. Die Endpunktbestimmung kann aber nephelometrisch erfolgen, da die Lösung in der Nähe des Endpunktes trüb wird. Man versetzt die Lösung zweckmäßig mit 5 ml 10%iger Dinatriumhydrogenphosphatlösung auf 200 ml Lösungsvolumen, titriert mit $ZnSO_4$-Lösung zurück und rechnet 0,7 ml 0,05 m Zinksulfatlösung als Indicatorkorrektur zu. Ca und Mg stören in Mengen über 5 mg. — 3. Bei dieser Arbeitsweise dient das Eisen(III)-Eisen(II)-cyanid-Benzidinsystem als Indicator. Die Lösung wird gegen Phenolphthalein neutralisiert, mit 20 ml Acetatpuffer auf p_H 5—6,7 eingestellt, mit überschüssiger Kom-

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 268–272 (1954). [Ungarisch] (m. dtsch. Zus.fass.). Forsch. Inst. d. Eisenind., Budapest.

plexon III-lösung versetzt, 3 min gekocht und abgekühlt. Hierauf gibt man 1 ml in Eisessig gelöstes Benzidin und 1 ml Blutlaugensalzlösung [20 ml 1%ige Kaliumcyanoferrat(III)- + 5 ml 1%ige Kaliumcyanoferrat(II)-lösung auf 100 ml verdünnt] zu und bestimmt mit einer Zinkchlorid- oder Zinkacetat-Maßlösung den Komplexon III-überschuß. Nun gibt man 30 ml gesättigte, neutrale Natriumfluoridlösung dazu, erwärmt zum Sieden, läßt die heiße Lösung 2–3 min stehen, kühlt ab, gibt 1 ml Ferroferricyanidlösung dazu und titriert mit Zinkacetatlösung bis zum Umschlag in Blau. Da mit Natriumfluorid das Aluminium als Kryolith gebunden wird, wird die an Aluminium gebundene Komplexonmenge frei und die zweite Titration ergibt die Aluminiummenge. Die Bestimmung wird durch Ca-, Sr-, Ba-, Fe-, Mn-, Cu-, Co-, Cr-, V-, Ti-, SiO_2-, PO_4-, Cl-, NO_3-, SO_4-Salze nicht beeinträchtigt. J. Plank.

Durch eine umfassende Untersuchung über die Aluminium-Morin-Reaktion sind Z. G. Szabó und M. T. Beck[1] zu einer neuen *colorimetrischen* Aluminiumbestimmungsmethode gelangt. Im Laufe der Untersuchung wurde ferner festgestellt, daß in dem Komplex das Verhältnis von Al zu Morin 1 : 1 und nicht 1 : 3, wie andere Autoren angeben, beträgt. Ferner wurde die Stabilitätskonstante durch Messungen bei verschiedenen Temperaturen ermittelt und daraus die Bildungswärme des Al-Morinkomplexes errechnet. Das Absorptionsspektrum des Komplexes zeigt bei ungefähr 420 mμ ein Maximum, während das Fluorescenzspektrum bei 546 mμ ein Maximum hat. Für die colorimetrische Bestimmung eignet sich konzentrierter Alkohol als Lösungsmittel am besten. Die Temperatur soll 15° C nicht übersteigen, da sich der Komplex bei höherer Temperatur zu zersetzen beginnt. 2,5—40 μg Al/25 ml (0,1—1,6 μg/ml) können mit einem mittleren Fehler von etwa $\pm$ 3,5% bestimmt werden. Mit Morin reagierende Metalle müssen vor der Al-Bestimmung entfernt werden, z. B. durch Papierchromatographie. Eisen(III)-Ionen stören nicht bei Konzentrationen unter $4 \cdot 10^{-6}$ m/Liter. — *Ausführung.* Die Analysenprobe mit max. 40 μg Al wird in Äthylalkohol gelöst (wenn eine chromatographische Abtrennung vorausging, mit Alkohol eluiert), im 25 ml-Meßkolben mit 5 ml $3 \cdot 10^{-4}$ m alkoholischer Morinlösung versetzt und mit Alkohol bei 15° C zur Marke aufgefüllt. Die Messung erfolgt bei 420 mμ gegen eine $6 \cdot 10^{-5}$ m alkoholische Morinlösung. Die Eichkurve wird mit alkoholischer Al-Testlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. H. Pohl.

Seltene Erden. *Zur Trennung der Seltenen (Cerit-)Erden* nach dem Verfahren der fraktionierten Kristallisation ihrer Magnesiumdoppelnitrate teilt G. Wirts[2] einiges von den Ergebnissen seiner etwa 30 Versuche mit, wobei er 3 Kristallisationsverfahren hinsichtlich der Abtrennung der Didymerden (Nd, Pr, La) von den Samariumerden (Sm und die nach Sm folgenden Elemente) unter Zusatz von radioaktivem Eu (10% Zusatz, berechnet nach dem Gehalt an Sm-Erden) nachprüft. Er findet, daß die spontane Kristallisation bei langsamem Abkühlen der heißen Doppelnitratlösungen an der Luft ohne Umrühren wenig wirksam ist, daß ein Impfen der heißen Lösungen bei langsamem Abkühlen ohne Umrühren wirksamer ist, daß ein Impfen und Abkühlen bei starkem Rühren das beste Trennungsverfahren darstellt, jedoch muß das Abkühlen langsam erfolgen. Beim Auskristallisieren von mehr als $^2/_3$ der gesamten Seltenen Erden verschlechtert sich der Trennungseffekt. Je weniger Sm-Erden das Gemisch enthält, um so vollständiger läßt sich die Sm-Gruppe abscheiden. — Die Gemische enthielten bei dem Großteil der Versuche in Prozenten: 6,5 Pr; 5 La; 4,5 Sm; 3 Ga; Yttererden etwa 2%, Rest Nd (Ce < 1%). A. von Wilpert.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **4**, 211—222 (1954). Univ. Szeged (Ungarn).
[2] Ž. anal. chim. **9**, 299—303 (1954). (Russisch).

V. A. Fassel und R. H. Heidel[1] beschreiben eine *Methode zur Bestimmung von Terbium* mit Hilfe seiner Fluorescenz im UV-Licht. Als erregende Lichtquelle wurde eine Allen-Wasserstofflampe von 1 Amp. benützt, um die zur Erreichung höchster Fluorescenzintensitäten nötige Strahlung von 2100—2300 AE zu gewinnen. Das Fluorescenzspektrum von Terbium besteht aus folgenden 7 Banden: (Intensitäten in Klammern): 485—490 mμ (8); 544—547 mμ (10); 586—589 mμ (6); 619—621 mμ (6); 646—648 mμ (2); 668—670 mμ (1); 681 mμ (1). Zur Messung diente das Beckman-Fluorescenzspektralphotometer, Modell DU, mit Küvettenlänge von 50 mm. Es wurde die Intensität der stärksten Fluorescenzbande bei 545 mμ gemessen. Die durch ihre Lichtabsorption störenden Nitrate beseitigt man durch einfaches vorheriges Erhitzen aller Proben auf 900° C. Die Fluorescenz wird durch Löschung kaum beeinflußt, dagegen durch andere lichtabsorbierende Ionen, wie z. B. UO_2^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ce^{4+}. Yttrium, Gadolinium, Dysprosium, Holmium stören nicht, selbst wenn sie zu 90% vorliegen. Auch die anderen Seltenen Erden bis auf Ce sind bei Gehalten von 50% ohne störenden Einfluß. Cerium kann durch eine Jodatfällung abgetrennt werden, eine einfache Fluoridtrennung der Seltenen Erden setzt auch Cr^{3+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} und UO_2^{2+} auf zu vernachlässigende Mengen herab. Es können so 0,05—2 mg Terbium in 10 ml 0,5 n Salzsäure mit einem mittleren Fehler von 2,4% bestimmt werden. Die Methode eignet sich zur Analyse von Fraktionen Seltener Erden, in denen Terbium als Hauptanteil oder als Nebenanteil vorliegt. Es sind noch 0,005% Terbium analysierbar. J. Eisenbrand.

Über papierchromatographische Trennungen der Seltenen Erden mit komplex bildenden mobilen Phasen berichten F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und H. M. Stevens[2]. Auf Whatman Nr. 1-Papierstreifen unter Verwendung eines Lösungsmittelgemisches aus 100 ml mit Wasser gesättigtem n-Butanol, 5 g 8-Oxychinolin und 20 ml Essigsäure ergaben sich für Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb und Lu folgende R_f-Werte (in der genannten Reihenfolge): 0,47, 0,34, 0,40, 0,40, 0,43, 0,44, 0,44, 0,47, 0,50, ~0,50, 0,66, 0,70 und 0,59 bis 0,76. Sie sind den Ionenradien proportional. Zum Nachweis der einzelnen Ionen wurden die besprühten Streifen im Tages- und UV-Licht betrachtet. Zur Besprühung verwendete man: 1. 2%ige Pyrogallol-4-carbonsäurelösung in 50%igem Alkohol mit nachfolgender Behandlung mit einer gesättigten wäßrigen Natriumhydrogencarbonatlösung; 2. wäßrige Murexidlösung mit anschließender Behandlung mit Ammoniakgas; 3. 1%ige Oxinlösung in 50%igem Alkohol mit nachfolgender Ammoniakgasbehandlung und Betrachtung im UV; 4. Morinlösung in 50%igem Alkohol. Verwendung fand auch ein anderes Lösungsmittelgemisch, welches wie folgt hergestellt wurde: 100 ml n-Butanol, 13 ml Essigsäure und 30 ml Wasser werden gemischt; zu 110 ml dieser Mischung gibt man 5 g Oxin unter Erwärmen. In diesem Lösungsmittel wurde eine bessere Aufteilung der schwereren Seltenen Erden von Sm bis Lu erreicht. Neben den verschiedenen Ionenradien sind auch die Komplexbeständigkeitskonstanten bei der Trennung wirksam. In allen Fällen wurden die Nitrate der Seltenen Erden verwendet. — Mit einer 100 cm langen *Cellulosepulversäule*[3] vom inneren Durchmesser 1,5 cm gelangen *Trennungen in der Gruppe Y, La, Ce und Didym* (*Pr* + *Nd*). Als Elutionsmittel diente eine Mischung aus 100 ml mit Wasser gesättigtem n-Butanol, 10 ml Essigsäure und 5 g Oxin. Statt des Oxins wurde zur Abtrennung von La vom Nd auch 11 g Antipyrin verwendet. Die Durchflußgeschwindigkeit beträgt 2,5—3 ml je Std an I.C.I.-Cellulose bzw. 8—9 ml/Std an aschefreier Cellulose. Die erhaltenen Mengen der reinen Oxyde schwanken zwischen 10 und 100 mg. K. Brodersen.

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1134—1137 (1954). State College, Ames, Iowa (USA).

[2] J. chem. Soc. (London) **1954**, 3435—3440. Univ. Bristol, England.

[3] J. chem. Soc. (London) **1952**, 4730; vgl. diese Z. **140**, 144 (1953).

M. Lederer[1] berichtet von Versuchen, nach denen *eine kontinuierliche papierelektrophoretische Trennung von Lanthan und Actinium* gelingt, wenn in der Anordnung von E. L. Durrum[2] in Abb. 1 eine 1%ige Citronensäurelösung als Elektrolytlösung verwendet wird und die Elektrolyse mit 300 V an Whatman Nr. 1-Papierbogen von 26,5 cm Breite und 30 cm Höhe erfolgt. 3 ml einer Seltene Erden enthaltenden Lösung werden in 5 Tagen getrennt bei einem Citronensäureverbrauch von 200 mg (entspr. 20 ml). — Zur Trennung wird die La-Ac-Mischung in Salzsäure mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und in 1%iger Citronensäurelösung gelöst und dann mit etwa 10 mA elektrolysiert. 100 ml Elektrolytlösung werden je Tag benötigt. Die Actiniumfraktionen werden eingedampft, an der β-Aktivität erkannt und analysiert. Auch Yttrium-Lanthan im Verhältnis 1 : 1 und natürliches Didym lassen sich so trennen. Das Verfahren ist schneller und mit geringerem Substanzbedarf ausführbar als die Trennung am Austauscher. K. Cruse.

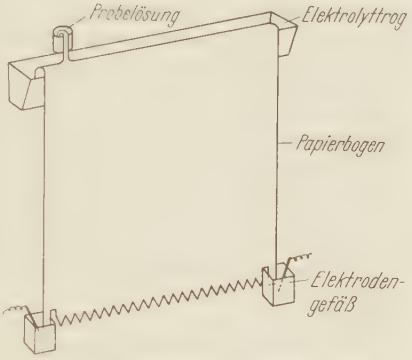


Abb. 1. Vorrichtung zur Elektrophorese nach Durrum.

Dreiwertiges Thallium kann auch neben einwertigem polarographisch in 0,6 m Salzsäure als Grundlösung bestimmt werden. Nach Versuchen von G. W. Smith und F. Nelson[3] treten im Polarogramm von Tl^{III}-Lösungen zwei Stufen auf: Die erste entspricht der Reduktion $Tl^{III} \rightarrow Tl^{I}$, während die zweite der Reduktion $Tl^{III} \rightarrow Tl^{0}$ zuzusprechen ist. Die Höhe dieser zweiten Stufe ist bei Gegenwart von Tl^{I} um den Diffusionsstrom der Reduktion $Tl^{I} \rightarrow Tl^{0}$ erniedrigt. Alle Änderungen der Stufenhöhen sind den Konzentrationen proportional. Die Diffusionsstromkonstanten der Stufen sind $I_{III/I} = 3{,}83 \pm 0{,}03$, $I_{III/0} = 5{,}72 \pm 0{,}08$ und $I_{I/0} = 2{,}65 \pm 0{,}03$ und wurden bei $-0{,}26$ V bzw. $-0{,}70$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode mit $t = 4{,}34$ bzw. 4,42 sec und $m^{2/3}t^{1/6} = 2{,}161$ bzw. 2,184 bestimmt. Sie sind unabhängig vom Mischungsverhältnis $Tl^{III} : Tl^{I}$.

Die Diffusionskoeffizienten wurden zu $D_{Tl^{III}} = 1 \cdot 10^{-5}$ cm^2 sec^{-1} und $D_{Tl^{I}} = 1{,}91 \cdot 10^{-5}$ cm^2 sec^{-1} ermittelt. Es wird in 10^{-3} m bis 10^{-4} m Lösungen gearbeitet. Da Tl^{III} an Quecksilber reduziert wird, muß sofort nach Einsetzen der Tropfkathode polarographiert werden. K. Cruse.

Analyse von Silicaten. *Über die beim Zerkleinern von Gläsern zur Analyse auftretenden Fehler* stellten W. Geilmann, Waltraud Geilmann und O. Heidrich[4] Versuche an. Bei 1 Std langem Feinreiben der Glasprobe kann die Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft nahezu 1% ausmachen, bei 5stündigem Vermahlen in einer Kugelmühle sogar auf 1,8% ansteigen. Das aufgenommene Wasser wird beim einfachen Trocknen bei 110 °C nur zum geringen Teil abgegeben; es entweicht erst bei etwa 600 °C vollständig. Man verwendet daher zur Analyse zweckmäßig die lufttrockene Substanz, bestimmt den Gesamtwassergehalt in einer besonderen Probe und rechnet die Analysenzahlen auf Trockensubstanz um. Durch das Material der

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 145—148 (1954). Institut de Radium, Paris.
[2] J. Amer. chem. Soc. **73**, 4877 (1951).
[3] J. Amer. chem. Soc. **76**, 4714—4716 (1954). Nation. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).
[4] Glastechn. Ber. **26**, 297—300 (1953). Univ. Mainz.

Zerkleinerungsgeräte (Stahlmörser, Reibschale) werden die Proben mit zunehmender Feinheit des erzeugten Glaspulvers in schnell steigendem Maße verunreinigt. Das aus dem Stahlmörser aufgenommene Eisen läßt sich selbst mit einem sehr starken Elektromagneten nicht vollständig wieder entfernen. Die Verunreinigung durch Eisen ist im PLATTNER-Mörser bedeutend kleiner als im Stahlmörser und bewegt sich bei nicht zu weitgehendem Zerkleinerungsgrad (0,3—0,5 mm Teilchengröße) in durchaus tragbaren Grenzen (je g Glas werden im PLATTNER-Mörser etwa 0,01 mg Fe, im Stahlmörser etwa 0,05 mg Fe aufgenommen). Beim Feinreiben zu einem unfühlbaren Pulver kann das Glas bis zu 1% seines Gewichtes Material aus einer Porzellanreibschale, bis zu $^1/_2$% aus einer Achatschale, nur ganz unbedeutende Mengen aus einer „Degussit-Schale" (gesintertem Korund) aufnehmen. Begnügt man sich mit dem Zerkleinern des Glases auf eine Korngröße von 0,3 mm, so sind die Verunreinigungen durch das Material der Zerkleinerungsgeräte stets gering. Da für die gewöhnlichen Schmelzaufschlüsse und den Flußsäureaufschluß die Zerkleinerung auf 0,3—0,5 mm Korngröße vollkommen ausreicht, sollte sie nicht unterschritten werden. Nur der Aufschluß nach LAWRENCE-SMITH erfordert mehlfeines Glaspulver. Da dieser Aufschluß aber nur zur Alkalibestimmung dient, stören die Verunreinigungen nicht sehr.

Der Silicataufschluß nach W. PUKALL[1] war Gegenstand einer eingehenden Untersuchung von W. GEILMANN und A. GÄNSSLE[2]. Bei dem PUKALLschen Verfahren handelt es sich um eine Modifikation der bekannten Methode von L. SMITH, derart, daß an Stelle des Ammoniumchlorids Calciumchlorid im Gemisch mit CaO als Aufschlußmittel des Silicats dient. Die Untersuchung ergab folgendes: Der Aufschluß soll grundsätzlich im Fingertiegel mit gut schließendem Deckel erfolgen, da im gewöhnlichen Platintiegel leicht Verdampfungsverluste von Alkalichlorid eintreten können. Das Silicat (Glas) soll auf eine Korngröße $< 0{,}1$ mm zerkleinert werden. Zerreiben auf Mehlfeinheit ist nicht notwendig. Probe und Aufschlußmittel sollen in einer Reibschale innig verrieben werden. Bei einfachem Umrühren kann der Aufschluß unvollständig bleiben. Das günstigste Aufschlußmittel ist ein Gemisch von 2 Teilen Calciumoxyd (durch Glühen von $CaCO_3$ frisch hergestellt) und 1 Teil Calciumchlorid ($CaCl_2 \cdot 2\,H_2O$). Das Gemisch wird bei 200—250° C 1—2 Std getrocknet und gut verschlossen aufbewahrt. Man verwendet an Aufschlußmittel die $3^1/_2$- bis 4fache Menge der Einwaage und erhitzt mindestens 40 min auf 800 bis 900° C (darunter ist der Aufschluß unvollständig). Die Weiterverarbeitung der Aufschlußmasse erfolgt wie beim SMITH-Aufschluß. Wie dort müssen für genaue Analysen sämtliche Rückstände und Niederschläge umgefällt werden. Beide Aufschlüsse sind in dieser Hinsicht dem Flußsäureaufschluß unterlegen und sollten deshalb nur noch dort verwendet werden, wo, wie z. B. bei gewissen Sondergläsern, der Flußsäureaufschluß versagt.

M. ŠIMEK[3] empfiehlt bei der *Mikrobestimmung der Alkalien in Silicaten* alle störenden Kationen durch Fällung mit Oxin und Ammoniumoxalat in einer Operation gemeinsam zu entfernen. Alkaliverluste durch Adsorption an dem kristallinen Niederschlag treten nicht auf. — *Ausführung.* Man schließt 10—20 mg des Silicates in bekannter Art mit Flußsäure-Schwefelsäure auf, raucht nicht ganz zur Trockne ab und spült mit 10 ml Wasser in einen 25 ml-Becher. Die Lösung versetzt man mit 0,5 ml 4%iger Ammoniumoxalatlösung und 3—4 ml Oxinlösung (4 g Oxin + 8 ml Eisessig in 100 ml), erwärmt auf etwa 60° C und setzt tropfenweise

[1] Sprechsaal **66**, 231 (1933).

[2] Glastechn. Ber. **28**, 16—18 (1955). Univ. Mainz.

[3] Chem. Listy **48**, 1579—1581 (1954) [Tschechisch]. Naturwiss. Fak. Brünn (ČSR).

unter Rühren 50%ige Ammoniumacetatlösung bis zur bleibenden Trübung zu. Wenn diese kristallin geworden ist, gibt man den Rest der Acetatlösung, im ganzen 1 ml zu. Hierauf macht man mit 5n Ammoniak schwach alkalisch, beläßt 15 min auf dem Wasserbade, filtriert nach 1 Std durch ein Filterstäbchen und wäscht 3mal mit je 0,75 ml heißem Wasser und 3mal mit je 0,75 ml 1%igem Ammoniak. Das Filtrat verdampft man unter zeitweiligem Zusatz von Ammoniak zur Trockne, verjagt die Ammoniumsalze, nimmt mit 2 ml Wasser und 1 Tropfen Schwefelsäure (1 : 4) auf und fällt mit 1 Tropfen Oxinlösung und 0,25 ml Oxalatlösung unter NH_3-Zusatz die letzten Ca-Reste. Nach 1 Std wird filtriert und 3mal mit je 0,75 ml 0,5%iger Ammoniumoxalatlösung in 1%igem Ammoniak und 2mal mit je 0,5 ml kaltem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft und nach Zusatz von 1 Tropfen Schwefelsäure (1 : 4) abgeraucht. Dann glüht man bei 700°C, wägt und zieht vom Gewicht den auf gleiche Art gewonnenen Blindwert der Reagentien ab. — Nach den mitgeteilten Beleganalysen weichen die Resultate bei Anwesenheit von 0,5—2 mg Na, K oder Li um −0,4% bis −1,2% von den Sollwerten ab. H. Kurtenacker.

Um Natrium- und Kaliumoxyd in säureunlöslichen Silicaten flammenphotometrisch zu bestimmen, schließt C. L. Ford[1] das Mineral nach L. Smith auf, trennt das Calcium mit Ammoniumcarbonat ab und kann dann nach Zugabe einer Calciumchloridstandardlösung die Alkalien ermitteln. Die Werte zeigen gute Übereinstimmung mit gravimetrisch bestimmten; der Zeitbedarf beträgt jedoch nur etwa die Hälfte. Das Verfahren wurde zur Analyse von *Rohstoffen für die Zementfabrikation* ausgearbeitet. — *Ausführung.* Man verreibt die Einwaage von 0,5—5 g innig mit 0,5—1 g Ammoniumchlorid und 4 g Calciumcarbonat, erhitzt die Mischung in einem bedeckten Platintiegel, der in einer Asbestplatte steckt und auf dessen Deckel ein Gefäß mit Wasser gestellt wird, erst gelinde, nach 1 Std auf Rotglut und zum Schluß noch 1 Std auf 900°—1000°C. Nach dem Abschrecken wird der Schmelzkuchen in einem Becherglas mit 2—3 ml Wasser befeuchtet und allmählich unter Erwärmen und weitere Zugabe von Wasser herausgelöst. Die Mischung wird dann 1 min gekocht, nach dem Absitzen filtriert und der Rückstand noch 4mal mit je 30 ml Wasser ausgekocht und filtriert. Zum Schluß wäscht man 8—10mal mit heißem Wasser, engt das Filtrat auf 50 ml ein, gibt nach dem Abkühlen 3—4 g Ammoniumcarbonat hinzu, kocht wieder einige Sekunden und filtriert. Den Rückstand bringt man mit Ammoniumcarbonatlösung (10 g/l) auf das Filter und wäscht ihn 8mal mit dieser Lösung aus. Nachdem das Filtrat wieder auf 50 ml eingeengt ist, neutralisiert man es mit konz. Salzsäure gegen Methylrot und füllt in einem Meßkolben, der 10 ml $CaCl_2$-Lösung (112,5 g $CaCO_3$ + 500 ml konz. Salzsäure im Liter) enthält, zur Marke auf. Die Größe des Meßkolbens wird so bemessen, daß die Lösung nicht mehr als 100 ppm (= Teile je Million) Alkalioxyde enthält. Die Lösung wird dann im Flammenphotometer untersucht und der Gehalt an Natrium und Kalium aus einer Eichkurve entnommen. G. Denk.

Zur Calcium- und Magnesium-Bestimmung in Gläsern hat H. J. Cluley[2] die Titration mit *Komplexon III*-lösung verwendet. Man zersetzt die Probe mit Flußsäure und Perchlorsäure, entfernt Eisen und Aluminium durch Extraktion mit einer Lösung von Oxin in Chloroform bei p_H 5 und bestimmt anschließend Calcium komplexometrisch mit Murexid als Indicator. In einer zweiten Einwaage, die ebenso behandelt wird, bestimmt man mit Eriochromschwarz T als Indicator die Summe von Calcium und Magnesium und errechnet den Magnesiumgehalt aus der Differenz

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1578—1581 (1954). Portland Cement Assoc., Chicago III.
[2] Analyst (London) **79**, 567—573 (1954). Sir J. Cass Coll., London E. C. 3.

der beiden Titrationen. Eine komplette Glasuntersuchung dauert 3 Std. Die Genauigkeit beträgt $\pm 0{,}5\%$ und stimmt somit mit der nach klassischen Methoden erreichbaren Genauigkeit überein. Die Ausführung des Aufschlusses und der Titrationen erfolgt nach hinreichend bekannten Methoden. K. Brodersen.

Die Bestimmung geringer Phosphatgehalte in Gläsern führen W. Geilmann und H. Jenemann[1] durch, indem sie die Glasprobe mit Flußsäure und Perchlorsäure bei einer 220° C nicht übersteigenden Temperatur abrauchen und auf die erhaltene Lösung unmittelbar eines der bekannten colorimetrischen Phosphatbestimmungsverfahren anwenden. Die angegebene Aufschlußtemperatur ist zu beachten, da bei höheren Temperaturen P_2O_5-Verluste durch Verflüchtigung eintreten können. Unter den zur Verfügung stehenden colorimetrischen Bestimmungsverfahren bevorzugen die Verff. das Molybdänblauverfahren für kleine Phosphatgehalte, das Vanadin-Molybdänsäureverfahren für größere Gehalte. Es wird auch ein Mikroverfahren für den Phosphatnachweis mitgeteilt, bei dem die Prüfung ohne merkliche Beschädigung des Probestückes erfolgen kann. — *Ausführung. Colorimetrische Bestimmung.* Man durchfeuchtet die Einwaage von 0,1 bis 0,2 g grob zerkleinertem Glas im Platintiegel mit einigen Tropfen Wasser, setzt für je 0,1 g Glas 0,5 ml 70%ige Perchlorsäure und 1,5 ml 40%ige Flußsäure zu und erhitzt im Luftbad auf 210—220° C, bis der HF-Überschuß entfernt ist. Wenn feine Gasblasen durch Zersetzung der Fluoride auftreten, bedeckt man den Tiegel. Nach Beendigung der Gasentwicklung lüftet man den Deckel etwas, läßt noch etwa 10 min rauchen, setzt 5 ml Wasser zu und erhitzt weitere 10 min bei 200—210° C. Zur colorimetrischen Bestimmung nach der Molybdänblaumethode verwenden Verff. ein mit Zink reduziertes Molybdatreagens, bei dem sich die spätere Anwendung eines besonderen Reduktionsmittels erübrigt: Man löst 2,0 g MoO_3 in 100 ml 25n Schwefelsäure, trägt in die abgekühlte Lösung 0,25 g Zinkstaub p.a. ein und erwärmt unter Umschütteln auf 160—180° C bis zur fast restlosen Auflösung des Zinks (20—30 min). Hierauf läßt man abkühlen, verdünnt die dunkelblaue Lösung auf 100 ml und filtriert durch einen Fingertiegel. Diese gut haltbare konzentrierte Lösung wird unmittelbar vor Gebrauch mit Wasser auf das 5fache Volumen verdünnt. — Zur Phosphatbestimmung spült man den Inhalt des Aufschlußtiegels in einen 50 ml-Meßkolben, neutralisiert die nicht mehr als 15—20 ml betragende Flüssigkeit mit 2n Natronlauge gegen 2,4-Dinitrophenol als Indicator auf schwache Gelbfärbung, gibt 10 ml gesättigte wäßrige SO_2-Lösung zu, erwärmt etwa 30 min im Wasserbad, um As^V und Fe^{III} zu reduzieren, fügt nach dem Abkühlen 5 ml Reagens zu, verdünnt bis fast zur Marke und stellt den Kolben zur Farbentwicklung für 45 min in ein Wasserbad von 95° C. Hierauf kühlt man, füllt zur Marke auf und mißt innerhalb 1—2 Std die Farbintensität mit Rotfilter (700—820 mμ). Die Eichkurve wird mit bekannten Phosphatmengen unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Etwaige Trübungen der Probelösungen müssen vor dem Molybdatzusatz durch Filtrieren oder Zentrifugieren entfernt werden. Nach Zusatz des Reagenses ist weder Filtrieren noch Verdünnen der Lösung zulässig. — Die Durchführung des Vanadin-Molybdansäureverfahrens geschieht in bekannter Art. Das Verfahren wird durch Kieselsäure, Eisen oder Arsen kaum gestört, dagegen muß Fluor sorgfältig entfernt werden. Nach diesem Verfahren werden 0,02 bis 3,0 mg Phosphat in 50 ml nach dem Molybdänblauverfahren 0,02 bis 1,5 mg Phosphat gut erfaßt. — *Mikronachweis auf dem Probestück.* Auf eine leicht konkave Stelle des zu prüfenden Glases bringt man 2 Tr. 40%ige Flußsäure und 1 Tr. 70%ige Perchlorsäure, verdünnt nach 5 min mit 5 Tr. Wasser, überführt die Lösung auf einen Platintiegeldeckel, behandelt nochmals mit 2 Tr. Wasser und 1 Tr. Perchlorsäure und vereinigt mit der ersten Lösung. Hierauf verdampft man auf

[1] Glastechn. Ber. **26**, 341—346 (1953). Univ. Mainz.

dem Tiegeldeckel bis $HClO_4$ zum größten Teil abgeraucht ist, überführt mit 2 Tr. Wasser in ein Reagensglas, kocht mit 0,5 ml gesättigter SO_2-Lösung auf, fügt 0,5 ml Molybdänreagens und 5 ml Wasser zu und erwärmt 10 min im schwach siedenden Wasserbad. Bei 0,035% Phosphatgehalt tritt kaum erkennbare Blaufärbung auf, bei 0,150% P_2O_5 ist die Blaufärbung deutlich, bei 1,70% stark, bei 2,50% schnell auftretend, stark, bei 3,24% sehr stark. Die Einstufung ist nach einiger Übung auf etwa ± 10% möglich. Das Verfahren wird zur Untersuchung von wertvollen Sammlungsstücken von Gläsern u. dergl. empfohlen. H. Kurtenacker.

Für den qualitativen Nachweis kleiner Germaniummengen empfehlen N. Appala Raju und G. Gopala Rao[1] das *Benzoin-Reagens*, das C. E. White und M. H. Neustadt[2] für den Boratnachweis vorgeschlagen hatten. Man versetzt eine bei Zimmertemperatur gesättigte alkoholische Lösung von Benzoin mit $^1/_5$ ihres Volumens an schwach alkalischer Germanatlösung, verdünnt mit Alkohol auf das Doppelte des anfänglichen Reagensvolumens und beobachtet bei Anwesenheit von Germanium im UV-Licht eine grüngelbe Fluorescenz, die mindestens 2 Std beständig ist. Bis zu 10 γ Ge herab lassen sich nachweisen, die Grenzkonzentration beträgt 1 : 100000. Im Gegensatz dazu erhält man mit Borat eine grünweiße Fluorescenz, die nur einige Minuten beständig ist. Von anderen Metallen gibt Beryllium eine gelbgrüne, Antimon eine purpurfarbene Fluorescenz. Zink ergibt nur bei Anwesenheit von Magnesium-Ionen und Natronlauge eine grüne Fluorescenz mit dem Benzoinreagens. Durch Nitrit, Chromat und Arsenat wird die Germaniumfluorescenz gelöscht, durch Silicat dagegen verstärkt. Fluorid und Nitrat haben keinen Einfluß. Die Benzoinreaktion ist der vor kurzem empfohlenen Reaktion mit Resacetophenon[3] vorzuziehen. K. Brodersen.

Eine bromometrische Methode zur Zinnbestimmung mit Natrium-p-oxy-m-nitrophenylarsonat[4] als Fällungsreagens beschreibt A. I. Portnov[4]. Gegenüber den schon früher vorgeschlagenen Methoden zur gravimetrischen Zinnbestimmung nach Fällung als Phenylarsonat[5] oder als p-Oxyphenylarsonat[6] bietet die neue Titrationsmethode außer der Zeitersparnis noch den Vorteil, daß sie wahrscheinlich die Abtrennung des Zinns von seinen üblichen Begleitelementen ermöglicht. — *Arbeitsweise.* Die zu untersuchende Lösung, die etwa 0,001 g Sn in 1 ml enthält, wird durch 10 min langes Kochen mit einigen Tropfen Wasserstoffperoxyd aufoxydiert. Nach dem Abkühlen fällt man mit einem dreifachen Überschuß von 1 (5%ige wäßrige Lösung) und läßt 1 Std stehen. Dann filtriert man und wäscht 5—6mal mit Wasser oder 2—3mal mit n Salzsäure, erwärmt den Niederschlag (samt Filter) mit 25 ml 2n Salzsäure am siedenden Wasserbad bis zur vollständigen Auflösung des Niederschlages (30 min) und füllt die Lösung mit 2n Salzsäure auf 100 ml auf. Zu einem aliquoten Teil fügt man 0,5 g Kaliumbromid und einen Überschuß von 0,1n Kaliumbromatlösung und läßt unter häufigem Umschütteln 15 min stehen. Hierauf bindet man das freie Brom durch eine gemessene Menge 0,1n Arsenigsäurelösung und titriert den Überschuß mit Kaliumbromatlösung und Indigocarmin als Indicator zurück. Bei der Bromierung bildet sich aus der p-Oxy-

[1] Nature (London) **175**, 167 (1955). Andhra Univ., Waltair (Indien).

[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 599 (1943); **19**, 803 (1947).

[3] Appala Raju, N., und G. Gopala Rao: Nature (London) **174**, 400 (1954); vgl. diese Z. **146**, 363 (1955).

[4] Ž. anal. Chim. **9**, 175—178 (1954) [Russisch]. Pharmaz. Inst., Odessa.

[5] Knapper, J. S., K. A. Craig and G. C. Chandlee: J. Amer. chem. Soc. **55**, 3945 (1933); vgl. diese Z. **116**, 59, 130 (1939).

[6] Portnov, A. I.: Ž obšč. Chim. (J. allg. Chem.) [Russisch]. **4**, 494 (1948).

m-nitrophenylarsonsäure Dibromnitrophenol. Einem Atom Sn entspricht daher ein Verbrauch von 8 Atomen Brom. — Die Bestimmung kann analog auch mit Natrium-p-oxyphenylarsonat ausgeführt werden. Diese Methode ist aber in verschiedener Hinsicht weniger vorteilhaft. Die Arbeitsweise unterscheidet sich von der oben beschriebenen in folgenden Punkten. Nach Zusatz des Fällungsmittels, das in $1^1/_2$fachem Überschuß angewandt wird, verdünnt man mit Wasser auf das doppelte Volumen und erwärmt $^1/_2$ Std auf dem siedenden Wasserbad. Der nach dem Erkalten abfiltrierte Niederschlag wird 2—3mal mit Wasser gewaschen und dann entweder in 10%iger Ammoniumhydroxydlösung oder in konz. Salzsäure gelöst und vor der Bromierung auf eine Salzsäurekonzentration von 1—2n gebracht. Bei der Bromierung bildet sich Tribromphenol, so daß für ein Atom Sn 12 Atome Br verbraucht werden. W. Antoni.

Blei. Ausgehend von der Tatsache, daß optimale polarographische Stufenhöhen von der Wahl der Grundlösung abhängen, haben J. O. Hibbits und S. S. Cooper[1] untersucht, wie weit die *polarographische Bleibestimmung* durch Verwenden von 0,1 m Kaliumrhodanidlösung als Grundlösung verbessert werden kann. Es wird in üblicher Weise mit Gelatine (0,01%) als Maximumunterdrücker bei Gehalten von $5 \cdot 10^{-4}$ bis 10^{-3} m (Bleinitrat) polarographiert ($m^{2/3} t^{1/6} = 2{,}02$ bei —1,0 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode). — *Amperometrisch* wird bei —1,0 V mit 0,025 m Kaliumdichromatlösung auch die Löslichkeit von Bleirhodanid bestimmt. Sie liegt in 0,1 m Kaliumrhodanidlösung bei $2{,}3 \cdot 10^{-3}$ m. — Die Reduktion an der Tropfelektrode stellt eine Zwei-Elektronenreaktion dar, deren Halbstufenpotential bei —0,385 V liegt und von der Rhodanidkonzentration weitgehend unabhängig ist. Der Diffusionskoeffizient beträgt $10{,}1 \cdot 10^{-6}$ cm² sec^{-1}. K. Cruse.

Titan. Über eine *komplexometrische Bestimmungsmethode von Titan* berichtet I. Sajó[2]. Die das Titan enthaltende Lösung wird mit überschüssiger 0,05 m Versenatlösung versetzt, und mit konz. Ammoniak bis zur Rotfärbung von Phenolphthalein vermischt. Die Lösung wird mit einigen Tropfen Salzsäure (1 : 1) wieder entfärbt und nach Zugabe von 20 ml Acetatpuffer (50 g Ammoniumacetat in 100 ml Wasser und 2 ml Eisessig) 3 min gekocht. Das überschüssige Versenat wird mit Zinkacetatmaßlösung gemessen. Als Indicator dienten 1 ml 1%ige Benzidinlösung in Eisessig, 1 ml 0,2%ige Kaliumcyanoferrat (III)- und 1 ml 0,1%ige Kaliumcyanoferrat(II)-lösung. In Anwesenheit von Eisen und Aluminium ergibt die Titration die Gesamtmenge der drei Metalle. Zur austitrierten Lösung fügt man 10%ige Diammoniumhydrogenphosphatlösung, wobei Titan in 3—4 min als Phosphat ausfällt und das an Titan gebunden gewesene Versenat frei wird. Die wiederholte Titration zeigt die Titanmenge an. Schließlich wird die Lösung mit 30 ml neutraler, gesättigter Natriumfluoridlösung aufgekocht. Dadurch wird Aluminium als Kryolith gefällt und die Titration ergibt jetzt die Aluminiummenge. Die Eisenmenge wird als Differenz berechnet. J. Plank.

Zirkonium. Nach J. S. Fritz und M. O. Fulda[3] kann Zirkonium *komplexometrisch* unter Verwendung von *Eriochromcyanin RC (Geigy) oder Alizarol-Cyanon RC (Allied Chemical & Dye Corp.) als Indicatoren* sehr genau bestimmt werden. 1 Atom Zr verbraucht 1 Mol Komplexon. Die besten Werte werden zwischen p_H 1,3 und 1,5 erhalten. Man titriert entweder direkt bei Raumtemperatur oder gibt einen kleinen Komplexonüberschuß und titriert heiß mit Zirkonlösung zurück. Beide

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1119—1120 (1954). Univ. St. Louis, Mo. (USA).

[2] Magyar. Kémiai Folyóirat **60**, 331—333 (1954) [Ungarisch]. Forsch. Inst. d. Eisenind., Budapest.

[3] Analyt. Chemistry **26**, 1206—1208(1954). State College, Ames, Iowa(USA).

Arten der Titration werden gestört durch Bi^{3+}, Fe^{3+}, Mo^{3+}, MoO_4^{2-}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Ti^{3+}, Th^{4+}, WO_4^{2-}, F^-, SO_4^{2-}, $C_4H_4O_6^{2-}$, PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$. Nur bei der direkten Titration stören: Ag^+, Cu^{++}, Sn^{++++}, Ti^{++++}, nur bei dem Rücktitrationsverfahren stören: Al^{+++} und Fe^{++}. Bei Anwesenheit von Al^{3+} und Fe^{2+} ist nur die direkte Titration möglich, bei Anwesenheit von Cd^{++}, Cu^{++}, Ti^{++++}, und Sn^{++++} nur die Rücktitration. Alkali-, Erdalkali-Ionen, ferner Be^{2+}, Ce^{3+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Hg^{2+}, La^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, UO_2^{2+}, VO^{2+}, VO_3^-, Zn^{2+}, Acetat und Mandelat stören nicht. — *Ausführung.* Zur direkten Titration bringt man die an Zirkon 0,003 bis 0,005 m Lösung mit verdünntem Ammoniak auf p_H 1,4, fügt 2 Tropfen einer 0,4%igen wäßrigen Eriochromcyanin-Indicatorlösung zu und titriert mit 0,05 m Komplexon-III-lösung auf Verschwinden der Rotfärbung. Ist Eisen zugegen, so muß man, da Fe^{+++} stört, zu 50 ml Lösung, die 0,15 — 0,25 mmol Zr und nicht mehr als 1 mmol Fe enthalten, 10 g amalgamiertes Zink geben und den p_H-Wert kleiner als 1 machen. Nach 5 min bringt man mit verdünntem Ammoniak auf p_H 1,2 — 1,4 und titriert wie oben unter Einleiten von Stickstoff in die Lösung. — Bei Rücktitrationen wird schnell ein kleiner Komplexonüberschuß zugegeben, zum Sieden erhitzt und mit 0,05 m Zirkoniumchloridlösung (in 5%iger Salzsäure) auf erste bleibende Rotfärbung titriert. Hier ist jeder der beiden Indicatoren anwendbar. K. Brodersen.

Für die turbidimetrische Bestimmung von Zirkonium verwenden G. W. Leonard jr., D. E. Sellers und L. E. Swim[1] die sehr feinteilige Fällung von Zirkonyl-Ionen mit Phthalsaure. Die Trubung gehorcht bis zu 125 ppm (Teile pro Million) Zirkonium dem Beerschen Gesetz. Die Methode eignet sich zur Bestimmung von geringen Mengen Zirkonium neben hohen Konzentrationen anderer Ionen. Cr^{3+}, Ti^{4+}, Fe^{3+} und besonders PO_4^{3-} und F^- stören. Der Einfluß des Fluor-Ions ermöglicht eine Bestimmung von Fluor-Ionen mit einer Zirkonylchloridlösung bekannten Gehalts. — *Ausführung.* Zu 5 ml der Lösung des Zirkonylsalzes in etwa 0,25 n Salzsäure mit 10 — 125 ppm Zr gibt man 10 ml einer Lösung von 7 g Kaliumhydrogenphthalat in 1 Liter 0,25 n Salzsaure. Die Fällung wird 1 min in kochendem Wasser erhitzt, dann verschließt man die Röhre und erhitzt weiter 9 min. Man kühlt mit Wasser ab, schüttelt einige Sekunden kräftig und gibt die Lösung nach 3—4 min in die Küvette des Colorimeters. (Verff. verwendeten das monochromatische Colorimeter von Bausch und Lomb mit einem Filter für 430 mμ.) Der Gehalt an Zirkonium wird aus einer Eichkurve entnommen, die mit einer Zirkonylsalzlösung bekannten Gehalts aufgestellt wird. — *Bestimmung von Fluorid.* Zu 10 ml einer Lösung mit 3 g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ in 1 Liter 2,5 n Salzsäure gibt man die Probelösung mit 10 — 70 ppm Fluorid, verdünnt auf 100 ml, mischt und bestimmt dann das Zirkonium wie oben beschrieben. Die Trübung dieser Lösung ist umgekehrt proportional dem Fluoridgehalt, der aus einer Eichkurve entnommen werden kann. G. Denk.

Die Thoriumbestimmung nach M. M. Tillu und V. T. Athavale[2] haben die gleichen Autoren[3] zu einem Verfahren ausgebildet, mit dessen Hilfe sich in 1 g Ilmenit, Columbit-Tantalit, Samarskit oder anderen Mineralien noch 0,01% Thorium mit einer Genauigkeit von 5% bestimmen lassen. Geringere Thoriumgehalte erfordern eine Erhöhung der Einwaage. Man schließt mit Natriumperoxyd auf, fällt Thorium mit Titan und Zirkonium als Phosphate ohne Abtrennung des Siliciums, scheidet Thorium mit Lanthan als Sammler als Fluorid ab, fällt als Thoriumjodat und titriert mit 0,01 n Thiosulfatlösung. Eine Bestimmung dauert 2 Tage. -

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1621—1623 (1954). State College, Manhattan, Kans.

[2] Anal. chim. Acta **11**, 62 (1954); vgl. diese Z. **145**, 216 (1955).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 324—328 (1954). Atom. Energ. Comm., Chem. Div., Bombay (Indien).

Ausführung. In einem Nickeltiegel schmelzt man 1 g Erz mit 5 — 6 g Natriumperoxyd 10 min lang, löst nach dem Abkühlen in 100 ml Wasser, neutralisiert mit Salzsäure (1 : 1), gibt 10 ml davon im Überschuß zu und hält alles einige Minuten auf dem Dampfbad. Enthält die Untersuchungssubstanz weder Titan noch Zirkon, dann fügt man 10 mg ZrO_2 als Nitrat zu, anderenfalls kann der Zusatz unterbleiben. Bei 90° C gibt man 4 g Diammoniumphosphat in 20 ml Wasser zu, verdünnt auf 200 ml und läßt bei bedecktem Becherglas 2 Std auf dem Dampfbad stehen. Den Niederschlag filtriert man ab, wäscht mit 4%iger Ammoniumnitratlösung, verascht im Platintiegel, fügt 20 ml Flußsäure zu, dampft unter Rühren mit einem Platindraht auf dem Dampfbad bis auf 8 ml ein, gibt nochmals 10 ml Flußsäure zu, dampft wieder auf 8 ml ein, verdünnt mit Wasser auf 38 ml, versetzt auf dem Dampfbad mit 10 mg La_2O_3 als Nitrat und läßt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Man filtriert mit einem Hartgummi- oder Plastiktrichter, wäscht die Fällung 2mal mit 10—15 ml 5%iger Flußsäure und 2mal mit Wasser, verascht das Filter wieder vorsichtig im Platintiegel und glüht bei 900° C. Den Rückstand behandelt man mit einigen Tropfen Wasser, 0,5 ml Schwefelsäure und 1 Tropfen Flußsäure, dampft auf einer Heizplatte in 25 min zur Trockne ein, erhitzt mit einer Bunsenflamme nicht über 450° C bis keine Dämpfe mehr entweichen und dampft schließlich mit 15 ml konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Dies wiederholt man 2- oder 3mal unter Rühren bis alles Thorium in Lösung ist. Schließlich fügt man 2 ml Salpetersäure (1 : 1) zu, spült in ein 50 ml-Becherglas und versetzt mit 3 ml einer 15%igen KJO_3-Lösung in verdünnter Salpetersäure (1 : 1) und 0,5 ml 10%iger Oxalsäurelösung. Nach dem Verdünnen auf 25 ml gibt man Filterpapierschnitzel zu und kühlt $^1/_2$ Std auf 0° C ab. Die überstehende Flüssigkeit wird durch ein Filter abdekantiert und schließlich wird auch der Niederschlag mit einem Strahl eiskalten 76%igen Alkohols auf das Filter gebracht. Man wäscht 3mal mit dem Alkohol, jedoch mit nicht mehr als 25 ml, bringt das Filter mit dem Niederschlag 20 min lang mit 2 ml verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) in Kontakt, gibt 20 ml Wasser zu, rührt, bis sich ein feiner Brei gebildet hat, fügt 5 ml 10%ige Kaliumjodidlösung zu und titriert mit 0,01 n Thiosulfatlösung unter Verwendung von Stärke als Indicator. 1 ml 0,01 n Thiosulfatlösung ist 0,11 mg ThO_2 äquivalent.

K. Brodersen.

Die Fällung der Oxinate von Thorium, Lanthan und Cer bei verschiedenen p_H-Werten haben N. Eswaranarayana und Bh. S. V. Raghava Rao[1] untersucht. Thorium wird quantitativ gefällt ab p_H 3,85, Cer(III) ab p_H 5,55 und Lanthan ab p_H 5,75. Die Fällung von Cer(III) beginnt bei p_H 4,4, die des Lanthans bei p_H 4,8. Eine *Abtrennung des Thoriums* von Cer(III) und Lanthan ist bei p_H 3,9 durch Fällung als Oxinat möglich. Bei p_H 4,1 gelingt die Trennung durch doppelte Fällung. — *Thorium bildet mit 8-Oxychinolin* nach Untersuchungen von F. Hecht und W. Reich-Rohrwig[2], F. J. Frere[3] und N. D. Fritz[4] eine unter 50° C ausfällbare, gelbe Verbindung $Th(C_9H_6ON)_4$ und eine über 70° C ausfällbare bis 170° C stabile, orangefarbene Verbindung, der die Konstitution $Th(C_9H_6ON)_4 \cdot C_9H_7ON$ zugeschrieben wird. Durch Untersuchung der Absorptionsspektren dieser Verbindung in Lösungen mit verdünnter Salzsäure, in Aceton, in Tetrachlorkohlenstoff, in Chloroform und in Toluol stellen Verff. fest, daß es sich bei der Verbindung nicht um eine lockere Anlagerungsverbindung, sondern um einen Komplex von der Formel $Th(C_9H_6ON)_5$ handelt. Der gelbe Komplex entspricht der Formel $Th(C_9H_6ON)_4$. — *Spektrophoto-*

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 339—349 (1954). Andhra Univ., Waltair (Süd-Indien).

[2] Mh. Chem. **53—54**, 596 (1929); vgl. diese Z. **100**, 98 (1935).

[3] J. Amer. chem. Soc. **55**, 4362 (1933); vgl. diese Z. **100**, 98 (1935).

[4] Chem. Reviews **42**, 91 (1948).

metrische Thoriumbestimmung. Man fällt das Thorium als 4-Komplex, löst den Niederschlag in 0,1 n Salzsäure oder Aceton und colorimetriert bei 320 mμ in salzsaurer Lösung bzw. bei 330 mμ bei Lösung in Aceton. Noch 2 μg ThO_2 in 1 ml lassen sich so bestimmen. K. Brodersen.

Ammoniak. D. R. Norton und Ch. K. Mann[1] berichten über eine *polarographische Bestimmung von Ammoniak*, die darauf beruht, daß das Kondensationsprodukt mit Phthalaldehyd[2] polarographisch nicht reduzierbar ist und daher die Abnahme des Reduktionsstroms in einer Phthalaldehydlösung den Ammoniakgehalt zu analysieren erlaubt. Am besten wird nach der Vorschrift von N. H. Furman und D. R. Norton[3] in Carbonat-Hydrogencarbonatpufferlösung von p_H 10,4 polarographiert ($m^{2/3}t^{1/6} = 2{,}00$ bei $E^{I}_{1/2} = -1{,}07$ bzw. $m^{2/3}t^{1/6} = 1{,}94$ bei $E^{II}_{1/2} = -1{,}48$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode) und in 10^{-3} bis 10^{-4} m Aldehydlösung gearbeitet, die in 0,1 m Pufferlösung mit 1,5% Alkoholgehalt enthalten ist. Größte Genauigkeit wird erzielt, wenn die Abnahme der Höhe beider Stufen zusammen ausgewertet wird. Die Ammoniakkonzentration darf die des Aldehyds nicht erreichen oder übersteigen, da das Verhältnis beider im Kondensationsprodukt 3 : 2 beträgt. Die Umsetzung verläuft langsam, so daß sich erst nach 3 Std konstante Stufenhöhen einstellen. Ein Gehalt von 0,2 — 20 μg Ammoniak je ml wird mit einem mittleren Fehler von 2,7 — 0,6% erfaßt. Andere Aldehyde und Amine stören die Analyse. K. Cruse.

Mikromengen salpetriger Säure (20—200 μg) können nach M. Yamagishi und M. Yokoo[4] azotometrisch bestimmt werden. Man mißt dabei den Stickstoff, der bei der Umsetzung mit Ammoniumsulfaminat frei wird: $RNH_2 + HNO_2 = ROH + H_2O + N_2$. Die Werte, die bei der Analyse von Kaliumnitrit erhalten wurden, stimmen gut mit denen der Permanganattitration überein. G. Denk.

Phosphat. *Zur unmittelbaren maßanalytischen Bestimmung von Phosphat-Ionen mittels einer Magnesiumsulfatmaßlösung* versetzt E. Bakács-Polgár[5] die Phosphatlösung mit 35—50 Vol-% Alkohol, 10 Tropfen Eriochromschwarz T-lösung (0,05 g in 20 ml Alkohol), 1—2 ml Pufferlösung (50 g Ammoniumchlorid + 400 ml konz. Ammoniak im Liter) zwecks Einstellung der Lösung auf p_H 10 und titriert die dunkelblaue Lösung mit einer 0,1 oder 0,01 m Magnesiumsulfatlösung bis zur rötlichvioletten Färbung. Die Titration wird langsam ausgeführt, damit zur kristallinen Ausscheidung des Niederschlages — wegen dessen weißer Farbe die blaue Farbe der Lösung verblaßt — genügend Zeit bleibt. Ebenso kann *Magnesium mit einer Phosphatlösung* titriert werden. Laut Vorversuchen können in dieser Weise auch Arsenat, Sulfat, Carbonat und Oxalat direkt oder indirekt mit Magnesiumsulfat, Bariumchlorid, bzw. Calciumchlorid bestimmt werden. Mit einer Phosphatmaßlösung können Erdalkali-, Zink-Ionen und Calcium neben Magnesium bestimmt werden. J. Plank.

A. Margara[6] empfiehlt ein *maßanalytisches Verfahren der Phosphatbestimmung*, das auf der Fällung als Magnesiumammoniumphosphat, Lösung des ausgewaschenen

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1180—1182 (1954). Univ. Washington, D. C. (USA).
[2] Hjelt E.: Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 411 (1886).
[3] Analyt. Chem. **26**, 1111 (1954).
[4] J. pharmac. Soc. Japan **74**, 957—958 (1954) [Japanisch], (nach engl. Zus.fass. ref.). Takeda Pharmaceutical Industries, Ltd.
[5] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 229—231 (1954). [Ungarisch] (m. dtsch. Zus.fass.) Agrar Univ., Budapest.
[6] Ann. Chimica **44**, 321—323 (1954). Univ. Turin (Italien).

Niederschlages in 0,1 n Salzsäure und potentiometrischer Rücktitration des Säureüberschusses mit 0,1 n Natronlauge beruht. Das Verfahren vermeidet gewisse Fehlerquellen der gravimetrischen Bestimmung, die Resultate sind auf etwa 0,2% genau. Die Bestimmung kann auch im Halbmikromaßstab ausgeführt werden. Etwa vorhandenes Calcium wird vor der Phosphatbestimmung durch Fällung als Oxalat aus acetatgepufferter Lösung entfernt. — *Ausführung.* Man fällt Magnesiumammoniumphosphat unter den üblichen Bedingungen möglichst grobkörnig, filtriert durch ein Papierfilter oder besser einen Wattebausch und bringt den größten Teil des Niederschlages auf das Filter. Man wäscht einmal mit höchstens 2 ml Wasser, um den größten Teil des Ammoniaks zu entfernen, dann mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von Magnesiumammoniumphosphat, bis pH 7,8—7,9 im Filtrat erreicht ist. Hierauf bringt man den Niederschlag mit der Watte in das Fällungsgefäß, löst in einer gemessenen Menge 0,1 n Salzsäure und titriert unter Verwendung von Glaselektrode und Kalomelbezugselektrode mit 0,1 n Natronlauge bis pH 4,2 zurück. (Die visuelle Titration mit Methylorange als Indicator gibt weniger genaue Resultate.) Bei der Halbmikrobestimmung von 0,5—5 mg P fällt man in einem Zentrifugenglas, zentrifugiert nach der Fällung, wäscht einmal mit einem Gemisch von 50 ml Alkohol, 30 ml Wasser und 20 ml konz. Ammoniak und stellt dann das Zentrifugenglas mit dem Niederschlag und Glasstab in einen Vakuumexsiccator über Schwefelsäure, um die letzten Spuren Ammoniak zu entfernen. Die weitere Arbeitsweise entspricht der oben angegebenen. Der Verf. titriert hier visuell mit Methylorange als Indicator. H. Freytag.

Zur Reduktion des Ammoniumphosphomolybdatkomplexes bei der colorimetrischen Bestimmung von Phosphat verwenden L. Erdey, V. Fleps und E. Bodor[1] Ascorbinsäure[2]. Sie stellten die optimalen Versuchsbedingungen fest und empfehlen folgende *Arbeitsweise.* 10 ml der Phosphatlösung werden im 50 ml-Meßkolben mit 20 ml n Schwefelsäure, 5 ml 2%iger Ammoniummolybdatlösung und 10 ml 0,1 n Ascorbinsäurelösung versetzt. Man füllt zur Marke auf und mißt die Lichtabsorption nach 15 min im Pulfrich-Photometer mit Filter S 72. — *Bestimmung in Tonerde.* Man schließt 0,5 g Tonerde mit 2,5 g Soda-Boraxgemisch (1:1) auf, löst die Schmelze in 30 ml Wasser und 13,5 ml 4 n Schwefelsäure, fügt weitere 25 ml 4 n Schwefelsäure zu und füllt im 100 ml-Meßkolben zur Marke auf. 20 ml der Lösung werden ohne weiter anzusäuern wie oben behandelt. Aluminium, Natriumsulfat, Borsäure, selbst in größeren Mengen, ferner Kieselsäure (in der gleichen Menge wie Phosphorsäure) stören die Bestimmung nicht. Die geringste noch meßbare Phosphatmenge beträgt 0,5 μg/ml P_2O_5. J. Plank.

Über die *Bestimmung von Mikrogramm- und Submikrogrammengen Phosphat als Molybdänblau* berichten F. L. Schaffer, J. Fong und P. L. Kirk[3]. *Ausführung.* Für *Mengen von 0,1—5 μg P* wird die Probelösung in den oberen Teil des Extraktors *a* (Abb. 1) gegeben und mit Wasser auf etwa 150 μl verdünnt. Jetzt gibt man 50 μl Molybdatreagenslösung (5%ige wäßrige und 2 n H_2SO_4-saure Ammoniummolybdatlösung) zu. Für neutrale Proben benutzt man die saure Reagenslösung, für saure die neutrale Lösung. Nun fügt man 200,0 μl Octylalkohol aus einer Spezialpipette durch Zentrifugieren hinzu, die Phosphormolybdänsäure wird durch den Octylalkohol extrahiert und sammelt sich in der unteren Kugel des Extraktors. Das Waschen des Extraktors geschieht in mehreren Portionen mit etwa 300 μl

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **5**, 65—80 (1954). Techn. Univ., Budapest.

[2] Vgl. auch V. Fleps, B. Simó und L. Erdey, Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 89 (1954); vgl. diese Z. **144**, 228 (1955).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 343—346(1953).Univ. California Med. School, Berkeley, Calif. (USA).

1 n Salzsäure. Mittels einer Capillarpipette wird der Octylalkohol in einen 4 ml-Meßkolben übergeführt, in dem sich 2 μl $SnCl_2$-Lösung befinden. (Man löst 4 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in 10 ml konz. Salzsäure und verdünnt zum Gebrauch 1:4 mit Wasser.) Die obere Kammer des Extraktors wird mehrere Male mit n-Butylalkohol in den Meßkolben ausgespült. Man fügt nun 200 μl Äthylalkohol zu, schüttelt gut durch und füllt mit Butylalkohol bei 20° C bis zur Marke auf. Dann erfolgt die Messung bei 725 mμ gegen Butylalkohol als Vergleich, und zwar für 1—5 μg in 1 cm-Küvetten, für 0,1—1 μg in 5 cm-Küvetten. Die Eichkurve wird mit Phosphormengen von 0,1—5 μg unter den gleichen Bedingungen aufgestellt.

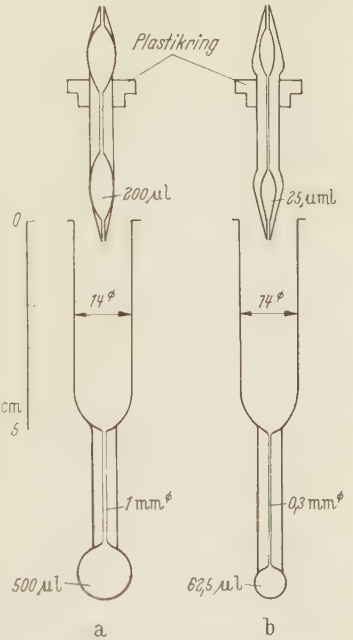


Abb. 1. Extraktoren zur Phosphatbestimmung nach SCHAFFER u. Mitarb.

Für *Mengen von 0,01—0,08 μg P* geschieht die Vorbereitung wie oben. Nach dem Zentrifugieren trennt man die alkoholische Phase mit 1 n Salzsäure, gibt 2 μl verd. $SnCl_2$-Lösung zu und schüttelt den Extraktor gut. Man zentrifugiert nochmals und saugt 200 μl ab, die in einer Capillar-Absorptionsküvette gemessen werden. Zu diesem Zwecke wurde ein Spezialküvettenhalter für das Beckman-Spektrophotometer entwickelt. — Für *Gehalte von 0,002* bis *0,08 μg P* wird der kleine Extraktor *b* (Abb. 1) verwendet. Probe und Spülflüssigkeit 20 μl; Molybdat-Reagenslösung 5 μl; Octylalkohol 25 μl, 1 n HCl 45 μl. Die Extraktion führt man wie beschrieben durch. Die Reduktion erfolgt durch Zugabe von 1 μl verd. $SnCl_2$-Lösung. In einer 200 μl-Pipette wird aufgefüllt. 15 μl Äthylalkohol werden zuerst in die Pipette gesogen, dann folgen der Octylalkoholextrakt und die verschiedenen Spülungen mit Butylalkohol. Nach Einstellung mit Butylalkohol bis zur Marke wird die Probe in einem kleinen Reagensglas durch mehrmaliges Aufsaugen und Ausblasen gemischt und dann mit der gleichen Pipette in die Capillar-Absorptionsküvette gefüllt (50 mm Schichtdicke, 0,2 ml Vol). Für die Bestimmung des gesamten P-Gehaltes in biologischem Material wird der Aufschluß mit H_2SO_4 (5—9 μl) in verschmolzenen Bombenrohren 30 min lang bei 450—470° C durchgeführt. Die Pipetten werden mit wasserabstoßenden Mitteln behandelt, die Extraktoren reinigt man durch Spülungen und Absaugen mittels Alkohol, 15%iger Natronlauge und 3 n Salpetersäure mit nachfolgendem Waschen mit Wasser und Alkohol und Trocknen im Trockenschrank. Versuche mit getrockneten Leberextrakten in 5%iger Trichloressigsäure mit zugesetzten Leberextrakten in 5%iger Trichloressigsäure mit zugesetzten bekannten Phosphatmengen zeigten gute Übereinstimmung. H. POHL.

Arsen. H. R. OLIVIER[1] hat durch die *polarographische Bestimmung von Arsen* sehr wahrscheinlich gemacht, daß Arsen in den Mineralwässern von La Bourboule ursprünglich in dreiwertiger Form vorliegt. Zur As-Bestimmung wird in 1 n Salzsäurelösung polarographiert (15 min Belüften mit Stickstoff) und in Anlehnung an

[1] Z. angew. Bäder- u. Klimaheilk. **1**, 296—305 (1954). Forschungslaborat. „Grands Thermes", La Bourboule.

das Verfahren von M. LE PEINTRE[1] die 1. Stufe bei —0,36 V ausgewertet, deren Höhe in Lösungen mit 0,1—8 μg As je ml der Konzentration auf ± 2% linear proportional ist. — Für die quantitative Auswertung wird ein zweites Polarogramm in der gleichen Lösung mit bekanntem Arsenzusatz aufgenommen und die Höhendifferenz bestimmt. — Zur Analyse des Gesamtarsengehalts werden 50 ml der Probe mit 1 g Natriumsulfit und 0,7 ml konz. Salzsäure versetzt, 6 Std stehen gelassen und dann nach Zugabe von 10 ml konz. Salzsäure auf 100 ml aufgefüllt. Man leitet 1 Std Kohlendioxyd, dann 15 min Stickstoff ein und polarographiert auf Arsen. Blei und Thallium können die Analyse stören. Der Fehler liegt bei 2 bzw. 4%. K. CRUSE.

H. W. BERKHOUT und G. H. JONGEN[2] beschreiten zur *Bestimmung kleiner Arsenmengen in anorganischem und organischem Material* folgenden Weg. Das Arsen wird aus saurer Lösung quantitativ als Arsenwasserstoff verflüchtigt, mit Quecksilber(II)-bromid absorbiert und nach Oxydation zur fünfwertigen Stufe mit Natriumhypobromit in Molybdatoarsensäure übergeführt, deren Konzentration nach Reduktion mit Hydrazinsulfat zu Molybdänblau photometrisch bei 720 mμ ermittelt wird. — *Arbeitsweise.* In einem 100 ml-Kolben verdünnt man die Probe, die 1—25 μg Arsen enthalten soll, auf 25 ml, gibt 25 ml konz. Salzsäure, 1 ml 30%ige Kaliumjodidlösung und 2 ml salzsaure, 25%ige Zinn(II)-chloridlösung hinzu und läßt 15 min stehen. Dann gibt man 10 g arsenfreie Zinkgranalien hinzu und verschließt den Kolben sofort mit dem zweiteiligen Absorptionsrohr (Abb. im Original). Der erste Teil, dessen oberes Ende U-förmig abwärts gebogen ist, enthält einen mit Bleiacetat imprägnierten Wattebausch. Der zweite Teil wird mit einem Gummistopfen angeschlossen. Er enthält in seinem unteren verjüngten Ende eine 0,5 cm dicke Schicht von Cellulosepulver, das mit einer 2%igen alkoholischen Quecksilber(II)-bromidlösung getränkt und bei 100 °C getrocknet wurde. — Nach 15 min ist der Arsenwasserstoff vollständig entwickelt und adsorbiert. Man wäscht das Arsen im Adsorptionspulver mit 0,5 ml Natriumhypobromitlösung und anschließend mit 1 ml 2 n Schwefelsäure und mit 5 ml Wasser in einen 10 ml-Meßkolben, gibt 0,4 ml 2,5%ige schwefelsaure Ammoniummolybdatlösung und 0,2 ml 2,5%ige Hydrazinsulfatlösung hinzu und erwärmt 5 min lang auf dem Wasserbad. Nach Abkühlung füllt man mit Wasser zur Marke auf und photometriert bei 720 mμ. Die Konzentration entnimmt man einer in gleicher Weise aufgestellten Eichkurve. H. SPECKER.

Ein jodometrisches Verfahren zur Arsensäurebestimmung unter Anwendung organischer Lösungsmittel beschreibt G. B. ŠACHTINSKIJ[3]. Die Umsetzung von Arsensäure mit Jodwasserstoff in stark mineralsaurer Lösung verläuft reversibel. Erst wenn man das freigesetzte Jod aus der wäßrigen Phase mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel ausschüttelt, wird die Reduktion der Arsensäure vollständig. Anwesenheit größerer Mengen Jodid muß vermieden werden, weil sonst die Extraktion des Jods unvollständig wird. Vor der anschließenden Titration mit Thiosulfat verdünnt man die Lösung mit Wasser, da bei zu hoher Säurekonzentration infolge von Zersetzung des Thiosulfats Fehler entständen. Die nachstehende *Arbeitsweise* ist für Arsensäurekonzentrationen von 0,1—0,001 n brauchbar. Zu 10 ml der Arsensäurelösung fügt man 10—12 ml verdünnte Schwefelsäure (1:1) oder ebensoviel konz. Salzsäure, 20 ml Chloroform oder Benzol und 3 ml n Kaliumjodidlösung. Man schüttelt einige Sekunden und verdünnt dann mit dem

[1] 26. Congr. de Chim. Ind. 1953.

[2] Chemist-Analyst **43**, 60—61 (1954). Agric. Res. Station, Maastricht (Holland).

[3] Ž. anal. Chim. **9**, 233—238 (1954) [Russisch]. Aserbaidschanisches Industrie-Inst. „M. Azizbekov", Baku (UdSSR).

gleichen Volumen Wasser. Hierauf titriert man mit 0,1 n Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung der organischen Phase. Gegen Ende der Titration muß nach Zusatz jedes Tropfens der Maßlösung einige Sekunden geschüttelt werden. Bei Mikrotitrationen muß die Luft aus dem Kolben durch Kohlendioxyd verdrängt werden. Bei 0,001 n Arsensäurelosungen sind die Ausführung eines Blindversuchs und eine entsprechende Korrektur des Verbrauchs an Maßlösung erforderlich. W. Antoni.

Über eine Methode zur spektralphotometrischen Bestimmung von Arsen, Phosphor und Silicium nebeneinander berichten M. A. deSesa und L. B. Rogers[1]. Das Verfahren beruht auf der Bildung gelber löslicher Heteropolysäuren durch Vermischen von Metasilicaten, Arsenaten und Phosphaten mit Molybdän(VI)-oxyd in stark saurer Lösung (p_H 0,7) und Messung ihrer Absorption bei 332 mμ (Beckman-Spektralphotometer, Modell DU). Durch Extraktion mit wasserunlöslichem Isoamylacetat kann die Molbydatophosphorsäure leicht abgetrennt werden, während die Isolierung der Molybdatoarsensäure durch dasselbe Extraktionsmittel quantitativ nur aus einer 16—17,5%igen alkoholischen Lösung möglich ist. Die Absorption der wäßrigen (332 mμ) sowie der organischen Phase (P: 330 mμ; As: 323 mμ) gehorcht dem Lambert-Beerschen Gesetz in den Konzentrationsbereichen 0,5 bis 2 mg/l Phosphor und 3—15 mg/l Arsen in 20 ml Lösung. — *Arbeitsvorschrift.* a) *Standardbedingungen.* Es wurden Lösungen von je 10 mg/ml P, As und SiO_2 (je 4,7 g $Na_2SiO_3 \cdot 9\,H_2O$; 4,2 g $Na_2HAsO_4 \cdot 7\,H_2O$ und 12 g $Na_3PO_4 \cdot 12\,H_2O$ in 100 ml Lösung) angesetzt, gravimetrisch bestimmt und auf 100 μg/ml verdünnt. Abgemessene Mengen jeder dieser Standardlösungen wurden mit 5 ml MoO_3-Lösung (40 mg/ml) und 2 ml 60%iger Perchlorsäure vermischt, auf 100 ml aufgefüllt, die Absorption der Heteropolysäuren bei 332 mμ gemessen, und so die für die Bestimmung der Elemente nebeneinander nötigen Eichkurven erhalten. — b) *Bestimmung von Phosphor neben SiO_2.* 20 ml Phosphat und Metasilicat enthaltende Lösung wird nach a) umgesetzt und die Gesamtabsorption gemessen. Danach schüttelt man 2 min mit 20 ml Isoamylacetat. Die Absorption der organischen Phase (330 mμ), deren Farbe nach 30 min verblaßt, ergibt an Hand einer Eichkurve den Phosphorgehalt. Durch Korrektion des Wertes der Gesamtabsorption um den dem Phosphorgehalt entsprechenden Absorptionsindex in der wäßrigen Phase berechnet man die SiO_2-Konzentration. — c) *Bestimmung von Arsen neben SiO_2.* Die Bestimmung erfolgt wie unter b) beschrieben, nur daß aus einer 17%igen alkoholischen Lösung extrahiert und die Absorption der organischen Phase bei 323 mμ sofort gemessen wird. — d) *Die Bestimmung aller drei Elemente nebeneinander* wurde nicht ausgeführt. Die Verff. weisen aber darauf hin, daß die Messung der Gesamtabsorption keine Schwierigkeiten bereitet. Durch selektive Extraktion mit Isoamylacetat aus wäßriger bzw. alkoholischer Lösung können dann Phosphor und Arsen einzeln bestimmt werden. H. Specker.

Die photometrische Bestimmung von Antimonspuren mit Rhodamin B nach vorangegangener Sulfidfällung unter Verwendung von Kupfer als Sammler beschreiben H. Onishi und E. B. Sandell[2]. Ag, As^{III}, B, Be, Bi, Cd, Ge, In, Mo^{VI}, Pd^{II}, Sc, Se^{IV}, Ta, Te^{IV}, V^V, W^{VI} bis 0,1 mg-, Co, Cr^{III}, Hg^{II}, Pb, Pt^{IV}, Sn^{II}, Th, U, Zn, Zr bis 1 mg-, Cu und Ti bis 10 mg, sowie Fe^{III} bis 500 mg stören nicht. Die Empfindlichkeit der Methode bei 1 g Einwaage wird mit 0,1—0,2 μg Sb angegeben. *Ausführung:* Zu etwa 50 ml 0,5 n schwefelsaurer (oder salzsaurer) Lösung mit 0,5—2,5 μg Sb fügt man 2 g Weinsäure und 3 ml 10%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung (die zur Reduktion von 0,1 g Fe genügt), und kocht etwa 5—10 min.

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1381—1383 (1954). Inst. Technol., Cambridge, Mass. (USA).
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 444—450 (1954). Univ. Minneapolis, Minn.

Nach dem Abkühlen gibt man 1 ml 0,4%ige Kupfersulfatlösung zu und leitet im flotten Strom 10 min lang Schwefelwasserstoff ein. Man erhitzt auf etwa 95° C, leitet nochmals 5 min ein, läßt unter Durchleiten abkühlen und über Nacht absitzen. Der Niederschlag wird in einem kleinen Porzellanfiltertiegel gesammelt und 3—4mal mit je 2 ml 0,5 n Schwefelsäure (mit Schwefelwasserstoff gesättigt) ausgewaschen. Der Niederschlag im Tiegel wird mit 3 ml konz. Salzsäure und 1 ml konz. Salpetersäure gelöst, nach einigen Minuten abgesaugt, mit 5 ml verd. Salpetersäure (1:1) und danach mit wenig Wasser ausgewaschen. Danach wird die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft und dann mit 0,5 ml verd. Schwefelsäure (1:2) bis zum Rauchen erhitzt. Nach dem Abkühlen fügt man 5 ml einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure zu und kocht auf etwa 3—5 ml vorsichtig ein. Hierauf gibt man 5 ml konz. Salzsäure zu und schüttelt zweimal mit je 5 ml Isopropyläther 30 sec aus. Die vereinigten Ätherextrakte wäscht man mit 1 ml Salzsäure (1:1) und vereinigt die Salzsäure mit der wäßrigen Phase. Dann gibt man hierzu etwa 2 ml 0,1 n Cer(IV)-ammoniumsulfatlösung (in 0,1 n Schwefelsäure) bis eine deutliche Gelbfärbung auftritt und schüttelt durch. Nach genau 1 min bläst man für einige Sekunden Luft durch den Scheidetrichter, um freies Chlor zu vertreiben, fügt unmittelbar danach 5 Tropfen 1%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung zu und schüttelt bis die gelbe Farbe verschwindet. Man bläst wieder 15 bis 20 sec Luft durch, fügt unverzüglich 3 ml 85%ige Phosphorsäure, 1,0 ml 0,2%ige Rhodamin B-lösung und 5,0 ml Benzol zu und schüttelt 1 min heftig. Nach der Phasentrennung (5 min) filtriert man den Benzolextrakt durch einen Glaswollebausch in eine 10 mm-Küvette und mißt gegen einen Blindansatz bei 565 mμ. Die Eichkurve stellt man mit Antimontestlösung (0—3 μg Sb) unter Zugabe von 10 ml 6 n Salzsäure und 0,5 ml Ammoniumcer(IV)-sulfatlösung wie beschrieben auf. — *Antimonbestimmung in Erzen.* 1 g der feingepulverten Probe (100 mesh) von silicathaltigen Erzen wird im Platintiegel mit 5 ml Schwefelsäure (1:1) und 10 ml konz. Flußsäure bis zum Rauchen erhitzt, dann mit Wasser aufgenommen, erneut abgeraucht, wieder aufgenommen und abgeraucht, bis zuletzt alle Schwefelsäure verschwunden ist. Den Rückstand nimmt man mit 25 ml Wasser, 2,5 ml verd. Schwefelsäure (1:2) und 2 g Weinsäure auf und hält die Lösung 15 bis 30 min nahe beim Siedepunkt. Calciumsulfat und anderes Unlösliches wird abfiltriert und das Filtrat wie eingangs beschrieben weiter verarbeitet. H. Pohl.

Wismut. Nach J. K. Carlton und W. C. Bradbury[1] kann Wismut mit *Dithizon in geschmolzenem Naphthalin* nachgewiesen werden. Das Reagens ist empfindlicher als die übliche Lösung von Dithizon in Chloroform. Durch die leuchtend rote Verbindung, die sich dabei bildet, können noch 0,004 μg Bi erfaßt werden. Die Reaktion wird gestört durch Cd (0,02 μg), Hg (0,01 μg), Sn (0,004 μg) und Ag (0,02 μg). Hg kann durch Natriumcyanid, Ag durch Natriumchlorid unschädlich gemacht werden. — *Ausführung.* Zur Darstellung des Reagenses löst man 16 mg Dithizon in 75 ml Chloroform, vermischt mit 66 g Naphthalin und verdampft schließlich das Chloroform. Um Wismut nachzuweisen, wird 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung auf einer Tüpfelplatte, die auf etwa 90° C erhitzt war, verdampft. Dann fügt man einige Kristalle des Reagensgemisches hinzu, worauf bei Anwesenheit von Wismut innerhalb 10 sec Rotfärbung eintritt. G. Denk.

Die theoretische Grundlage der photometrischen Wismutbestimmung mit Bromwasserstoffsäure behandeln W. Nielsch und G. Böltz[2]. Die Wismutbromidlösung

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1226—1227 (1954). Univ. Fayetteville, Ark. (USA).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 438—443 (1954). Fürstl. Hohenzollernsche Hüttenverw., Lauchertal.

(10 μg/ml) in 48%iger Bromwasserstoffsäure besitzt bei 370–380 mμ ein Absorptionsmaximum. Im Konzentrationsbereich von 20—48% HBr ist die Farbe der Lösungen von der HBr-Konzentration unabhängig. Salzsäure darf nicht anwesend sein. Für das Gebiet von 0—14 μg Bi ml in 20%iger Bromwasserstoffsäure ist das LAMBERT-BEERsche Gesetz streng erfüllt, von 40—80 μg Bi/ml zeigen sich geringe, oberhalb 80 μg Bi ml stärkere Abweichungen: hier muß mit gekrümmten Eichkurven gearbeitet werden. Die Extinktion ist sofort nach dem Auffüllen konstant, sie ändert sich im Laufe der Zeit nicht. Zwischen 15 und 30° C zeigt sich kein Temperatureinfluß auf die Extinktion. Angaben über praktische Anwendungen des Bestimmungsverfahrens werden nicht gemacht. H. POHL.

Eine schnelle Trennungs- und Bestimmungsmethode von Wismut, Antimon und Zinn durch Elektrolyse mit kontrollierten Kathodenpotentialen beschreiben J. A. DEAN und S. A. REYNOLDS[1]. Die Untersuchungen wurden zum Teil mit radioaktiven Isotopen dieser Elemente durchgeführt. Die gesamte Analyse dauert etwa 4 Std. Blei und Kupfer stören. In citrat-, tartrat-, fluorid- und komplexonhaltigem Elektrolyten wird die Abscheidung des einen oder anderen Elements gestört. — *Ausführung.* Zur Einwaage mit höchstens 100 mg Bi und je 250 mg Sb und Sn gibt man 0,5 g Hydrazinsulfat und löst unter Erwärmen mit 10 ml konz. Schwefelsäure. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 10—20 ml Wasser, setzt 30 ml 1 m Natriumcitratlösung, 3 g Hydroxylamin- oder Hydrazinsulfat zu, bringt mit 10 m Natronlauge auf p_H 3, verdünnt auf 120—140 ml und stellt nun exakt p_H 3,0 mit Hilfe einer Glaselektrode ein. Dann wird bei 70—80° C Wismut an einer Platinelektrode abgeschieden. Das Reduktionspotential hält man bei —0,2 Volt und läßt es allmählich auf —0,3 Volt steigen. Fällt die Stromstärke stark ab (nach etwa 25 min), wird unterbrochen, die Elektrode erst mit Wasser, dann mit Aceton gewaschen und im Luftstrom getrocknet und gewogen. Um das Gewicht des Wismuts zu erhalten, werden von der Auswaage 1,3 mg abgezogen. — Zum Elektrolyten gibt man dann 1 g Hydrazinhydrochlorid und 15 ml Salzsäure und scheidet bei einer Stromstärke von 0,5 A und einem Potential von —0,3 Volt bei 50—70° C das Antimon ab. Nach 30—45 min fällt die Stromstärke. Die Elektrode wird dann, wie oben beschrieben, gewaschen und getrocknet. — Schließlich wird bei —0,6 bis —0,65 Volt das Zinn niedergeschlagen. Nach der Abscheidung ersetzt man den Elektrolyten durch Siphonwirkung durch Wasser, saugt schließlich das gesamte Wasser ab und trocknet die Kathode wie üblich. Zur Auswaage addiert man 1,2 mg und erhält dann das Gewicht des Zinns. G. DENK.

Kleine Mengen Vanadium in Erzen, Gesteinen und Mineralien werden nach I. M. GOTTLIEB, J. F. HAZEL und W. M. MCNABB[2] spektralphotometrisch quantitativ bestimmt, indem die Absorption von Natriumorthovanadat in 1 n Natronlauge bei 270 mμ im Beckman-Spektralphotometer (Modell DU, 1 cm-Quarzglasküvette) gemessen wird. Nach dem Aufschluß der Probe mit Soda wird das Vanadium als Oxinkomplex durch Extraktion mit Chloroform von anderen störenden Ionen (Chromat, Manganat) abgetrennt und in Natriumorthovanadat übergeführt. Die Absorption wurde von 230—330 mμ bei Vanadiumkonzentration von 0,435 bis 43,5 μg ml in 1 n Natronlauge gemessen. Bei dieser Alkalikonzentration ist nur das VO_4^{3-}-Ion beständig. Die Lösungen befolgen im Absorptionsmaximum bei 270 mμ das LAMBERT-BEERsche Gesetz. Ein Vergleich der Meßergebnisse mit volumetrischen, colorimetrischen und chemischen Methoden zeigt die genügende Genauigkeit dieses

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 390–395 (1954). Univ. Knoxville, Tenn.
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 376—381 (1954). Univ. Philadelphia, Pa.

Verfahrens. — *Arbeitsweise.* 1 g des gepulverten Materials wird mit 5 oder 6 g wasserfreier Soda im Platintiegel geschmolzen. Nach Abkühlung übergießt man den Tiegelinhalt in einem Pyrexbecherglas mit 5—10 ml dest. Wasser, erhitzt zum Sieden und rührt auf einem Dampfbad bis zur völligen Zersetzung des Schmelzkuchens. Zur Reduktion des Manganats werden 3—5 ml Methanol zugesetzt. Dann wird zum Sieden erhitzt, filtriert, mit heißem dest. Wasser nachgewaschen und in einem Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt. Je nach der Vanadiummenge pipettiert man 10 oder 20 ml der Lösung ab, neutralisiert mit 4 n Schwefelsäure und versetzt nach Ende der CO_2-Entwicklung mit 2—3 Tropfen Oxychinolinlösung (2,5%ig in verd. Essigsäure). Dann schüttelt man so oft mit je 2—3 ml Chloroform aus, bis der schwärzliche Vanadium-Oxinkomplex quantitativ extrahiert ist. Den Chloroformauszug dampft man unter Zugabe von 0,1 g wasserfreier Soda in einen Platintiegel auf dem Dampfbad ein, erhitzt kurz zur Zersetzung des organischen Restes und überführt die Verbindung durch kurzes Schmelzen (1—2 min) in Natriumorthovanadat. Die Schmelze wird in 10—15 ml dest. Wasser gelöst und mit 4 g NaOH versetzt. Die klare Lösung wird in einem Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt und die Absorption gegen eine 1 n NaOH-Lösung gemessen. An Hand einer Eichkurve bestimmt man den Vanadiumgehalt der Probe. H. Specker.

Niob. Nach G. Norwitz und M. Codell[1] können 0,1—2,5 mg Niob durch *Überführung in Molybdatoniobphosphorsäure*, Reduktion des Komplexes mit Zinn(II)-chlorid und Photometrierung der resultierenden Molybdänblaulösung bestimmt werden. Der gleichzeitig gebildete Phosphormolybdänsäurekomplex wird mit Schwefelsäure zerstört. Die Extinktionen gehorchen dem Lambert-Beerschen Gesetz, hängen aber stark von den Arbeitsbedingungen ab, insbesondere von der Menge der zum Aufschluß und der zur Zerstörung des Phosphormolybdänsäurekomplexes verwendeten Schwefelsäure, ferner von Phosphat- und von Molybdatzusatz und von dem Zeitintervall, das zwischen den Zusätzen von Schwefelsäure und Zinn(II)-chlorid zur Meßlösung verstreicht. Die Bestimmung wird gestört durch Antimon, Arsen, Barium, Blei, Cer, Selen, Silber, Strontium, Quecksilber, Vanadium, Wismut und Wolfram, die zum Teil Fällungen geben, zum Teil gleichartige Färbungen erzeugen oder die Farbintensität vermindern. Auch Kupfer, Eisen, Phosphat, Tantal und Titan dürfen nur in geringen Mengen zugegen sein. Cyanide, Thiocyanate, Oxalate, Tartrate und Citrate werden beim Aufschluß zerstört, Chloride und Fluoride stören nur in relativ großen Konzentrationen. Der relative Fehler der Bestimmung beträgt bei 0,1 mg Nb rund 15% und bei 1—2,5 mg Nb etwa 2%. — *Arbeitsvorschrift.* Man schließt die Probe, deren Niobgehalt bis zu 2,5 mg betragen darf, in einem Platintiegel mit einer Mischung von 5 ml 48%iger Fluorwasserstoffsäure und 5 ml konz. Salpetersäure auf, pipettiert 10 ml 12,6 n-Schwefelsäure hinzu und erhitzt bis zum Rauchen der Schwefelsäure. Nach 1 min kühlt man auf Zimmertemperatur ab, gibt dann 10 ml Wasser und 5 ml verdünnte Fluorwasserstoffsäure (1:50) hinzu, überführt den Tiegelinhalt mit Wasser in einen 100 ml-Meßkolben und füllt bis zur Marke auf. Zu einem aliquoten Anteil von 10 ml dieser Lösung pipettiert man in einen 50 ml-Meßkolben 10 ml Wasser, 2 ml einer 0,06%igen Dinatriumhydrogenphosphatlösung und 5 ml einer 2%igen Ammoniummoldybatlösung. Nach einer Wartezeit von 15 min pipettiert man schnell 10 ml 12,6 n-Schwefelsäure (Ausblasen!) und nach genau 30 sec 3 ml 0,5%ige Zinn(II)-chloridlösung zu, verdünnt sofort unter Umschwenken bis zur Marke und mißt nach 5 min die Extinktion bei 715 mμ gegen Wasser. Die Niobkonzentration entnimmt man einer unter gleichen Bedingungen aufgestellten Eichkurve. H. Specker.

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1230—1234 (1954). Pitman-Dunn Lab., Frankford Arsenal, Philadelphia, Pa. (USA).

W. J. Campbell und H. F. Carl[1] beschreiben *drei Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Niob und Tantal in Erzen mit Hilfe der X-Strahlen-Fluorescenzspektroskopie*. Die Verfahren gestatten es, die sehr wechselnden Absorptionseigenschaften der untersuchten Erze zu berücksichtigen und dafür eine systematische Korrektur anzubringen. Zur Untersuchung verwendet wurde der X-Strahlen-Fluorescenzspektrograph der North American Philips mit Goniometer, Wellenlängenmeßeinrichtung und Geiger-Zähler. Die erste Methode wendet die X-Strahlen-Spektrometrie nach einer vorhergehenden chemischen Extraktion mit Fluorwasserstoffsäure in Methyläthylketon an. Diese Methode ist genauer als eine rein chemische Methode. Die zweite Methode ist die von v. Hevesy[2] beschriebene, wobei die Probe als Platte in eine auseinandernehmbare X-Strahlenröhre eingebaut wird. Der Vorteil ist hier hohe Strahlungsintensität und dabei große Auflösungsmöglichkeit. Es können daher Molybdän und Zirkonium als innere Standards benützt werden. Die dritte Methode beruht auf der Voraussetzung, daß die Beziehung zwischen der Konzentration des Elementes und der Intensität der Spektrallinie innerhalb eines bestimmten Konzentrationsgebietes linear ist. Besonders die beiden letztgenannten Methoden sind sehr zeitsparend bei befriedigender Genauigkeit. Es können bis herab zu 0,01% Niob und in besonderen Fällen bis zu 0,001% Nioboxyd und bis herab zu 0,03% Tantaloxyd bestimmt werden. Die Genauigkeit erreicht 5—10% bei der zweiten und dritten Methode. Der große wirtschaftliche Vorteil dieser zu Schnellanalysen geeigneten Methoden liegt darin, daß ganz neue Möglichkeiten für die Serienuntersuchung solcher bisher nur mit großem Zeitaufwand analysierbarer Erze eröffnet werden. J. Eisenbrand.

H. G. Hicks und R. S. Gilbert[3] stellen fest, daß Niob aus 10 m salzsaurer Lösung *quantitativ mit Diisopropylketon ausgeschüttelt* werden kann, auch wenn die Lösung keine Flußsäure enthält. (Früher war die Ausschüttelung in Anwesenheit von Flußsäure empfohlen worden[4].) Schüttelt man die organische Lösung mit 6 m Salzsäure, so kehrt das Niob quantitativ in die wäßrige Phase zurück. Durch die Ausschüttelungen wird Niob von vielen Metallen getrennt. Durch Beimengung von 35 Tage ^{95}Nb wurde festgestellt, daß die Menge der Verunreinigungen des Niobs durch die Ausschüttelungsoperationen auf $^1/_{1000}$ des ursprünglichen Wertes vermindert wurde. Für Tantal ist das Ausschüttelungsverfahren nicht anwendbar, weil eine genügend stark salzsaure Tantallösung nicht hergestellt werden kann. *Ausführung der Niobbestimmung.* Man löst das Metall in Salzsäure, fällt Niob durch Digerieren mit Salpetersäure, wäscht den Niederschlag mit heißer konz. Salpetersäure und löst ihn dann in Salzsäure. Hierauf schüttelt man das Niob aus 10 m salzsaurer Lösung mit Diisopropylketon aus, bringt es durch Ausschüttelung mit 6 n Salzsäure wieder in die wäßrige Phase, neutralisiert mit Ammoniak auf p_H 9, schlämmt den Niederschlag mit 5 ml konz. Salpetersäure auf, verdünnt auf 20 ml, bringt mit konz. Ammoniak wieder auf p_H 9, filtriert, wäscht mit heißer konz. Salpetersäure, trocknet und wägt als Nb_2O_5. H. Kurtenacker.

Sulfat. R. A. Whiteker und E. H. Swift[5] geben ein Verfahren zur *volumetrischen Bestimmung von Sulfat in Lösungen an, die Eisen(III)-chlorid oder -bromid*

[1] Analyt. Chemistry **26**, 800—805 (1954). Bureau of Mines, College Park, Md.

[2] von Hevesy, G.: „Chemical Analysis by X-Rays and Its Applications." New York, McGraw-Hill Book Co., 1932.

[3] Analyt. Chemistry **26**, 1205—1206 (1954). Res., Develop. Co., Livermore, Calif.

[4] Vgl. P. C. Stevenson und H. G. Hicks, Analyt. Chemistry **25**, 1517 (1953); vgl. diese Z. **144**, 373 (1955).

[5] Analyt. Chemistry **26**, 1602—1605 (1954). Inst. Technol., Pasadena, Calif.

enthalten. Bei dem Verfahren, welches sich auch zur Analyse von Pyriten eignet, läßt man die Lösung durch einen Kationenaustauscher in der H-Form fließen und titriert dann die H^+- und Cl^--Ionen. Der Analysenfehler wird für synthetische Pyritlösungen im Mittel mit 0,12% angegeben. Im Pyrit selbst sind die volumetrischen S-Werte um 0,2% niedriger als die gravimetrischen. — *Ausführung.* Die Lösung, deren Konzentration an Kationen nicht über 0,1 n sein soll, wird durch den Austauscher, z. B. Amberlite I R-120 (Säule 21—23 cm hoch, 16 mm ⌀) mit einer Geschwindigkeit von etwa 3 ml je Minute gegeben. Man wäscht so oft mit je 5—10 ml bidestilliertem Wasser bis insgesamt 100 ml durchgeflossen sind und titriert dann diese Lösung mit 0,2 n Natronlauge mit Hilfe einer Glaselektrode auf p_H 6,5—7,5. Zur austitrierten Lösung gibt man 8—10 ml 2%ige Dextrinlösung und 8—10 Tropfen einer 0,1%igen alkoholischen Lösung von Dichlorfluorescein und titriert unter Rühren mit 0,1 n Silbernitratlösung bis zur bleibenden Rosafärbung. Der Gehalt an Sulfat wird aus der Differenz der beiden Bestimmungen erhalten: Äquiv. SO_4^{2-} = Äquiv. H^+ — Äquiv. Cl^-. — *Analyse von Pyrit.* Eine Mischung aus 30 ml 16 n Salpetersäure und 9 ml 12 n Salzsäure schüttelt man bis braune Dämpfe entweichen, gibt dann 5 Tropfen Brom hinzu und gießt diese Lösung auf 1 g Probe. Nach 20 min wird erhitzt und schließlich zur Trockne eingedampft. Man nimmt mit 5 ml 12 n Salzsäure auf, dampft die Lösung zur Trockne ein, erhitzt den Rückstand 20 min und nimmt mit 2 ml 12 n Salzsäure auf. Dann fügt man 100 ml Wasser hinzu, erwärmt, filtriert und wäscht. Das Filtrat verdünnt man im Meßkolben auf 250 ml, gibt davon zur gravimetrischen Sulfatbestimmung 50 ml durch den Ionenaustauscher und bestimmt in der Lösung das Sulfat als $BaSO_4$. Zur volumetrischen Bestimmung verdünnt man 25 ml der Lösung aus dem Meßkolben mit 25 ml bidest. Wasser und titriert, nachdem die Lösung durch den Ionenaustauscher gelaufen ist, das Sulfat wie oben beschrieben. — Wenn das dest. Wasser andere Anionen als Chlor enthält, muß damit ein Blindwert ermittelt werden. G. Denk.

Ein potentiometrisches Verfahren zur Sulfatbestimmung durch Titration des Benzidinsulfatniederschlages mit Nitritlösung beschreiben R. E. Keller und R. H. Munch[1]. Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung von Sulfat in Gegenwart gewisser Sulfonate (Benzol-, Toluol-, Alkylarylsulfonate). 0—2% Sulfat kann auf ±3,0%, 2—12% Sulfat auf ±0,8% genau bestimmt werden. 5 mg PO_4^{3-}, 10 mg CrO_4^{2-}, 500 mg Cl^- sowie 10 mg $FeCl_3$ stören die Bestimmung von 50 mg H_2SO_4 nicht. — *Ausführung.* Man löst 1 g Probe in möglichst wenig Wasser, neutralisiert mit NaOH- bzw. HCl-Lösung gegen Phenolphthalein, macht mit 0,1 n Salzsäure schwach sauer und bringt mit Wasser bei einem SO_4^{2-}-Gehalt von 0—2% auf 35 ml, bei einem Gehalt von 2—12% auf 25 ml Volumen. Im ersten Fall fügt man 60 ml Äthylalkohol und 5 ml Benzidinreagens (10 g Hydrochlorid + 2 ml konz. Salzsäure in 500 ml), im zweiten Fall 50 ml Äthylalkohol und 25 ml Benzidinreagens, das letzte tropfenweise unter Rühren zu, filtriert nach 5—10 min in einen Gooch-Tiegel mit Asbestfilter und wäscht mit 50 ml Äthylalkohol. Dann bringt man den Niederschlag und Asbest mit 10 ml Wasser in den Titrierbecher, setzt 50 ml 6 n Salzsäure und einige Kristalle Kaliumbromid zu und titriert potentiometrisch mit einer Indicatorelektrode aus Platin oder besser aus Wolframdraht (2,5 cm lang, 1 mm ⌀), der Kalomelbezugselektrode und KCl-Brücke mit 0,1 m Kaliumnitritlösung, bis etwa — 500 mV an der Wolframelektrode erreicht sind. Dann läßt man je 0,10 ml alle 30 sec zufließen und liest 15 sec nach jeder Zugabe ab. Der Potentialsprung im Endpunkt beträgt im Mittel etwa 114 mV für 0,1 ml 0,1 m KNO_2-Lösung. H. Kurtenacker.

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1518—1519 (1954). Monsanto Chem. Co., St. Louis, Mo.

Selen. Nach J. Michal und J. Zýka[1] wird Selenit und in größeren Konzentrationen auch Selenat durch *Tetraäthylthiuramdisulfid*[2] quantitativ zu elementarem Selen reduziert. Man kann auf diese Reaktion ein Verfahren zur gravimetrischen Selenbestimmung gründen, das bei Anwendung von 10—100 mg Se auf einige Zehntel mg genau Werte liefert. Gegenüber den üblichen Reduktionsmitteln (SO_2, N_2H_4 usw.) hat das neue Reagens den Vorteil, daß Te nicht reduziert wird; die Se-Bestimmung kann auch neben einem Überschuß an Te genau durchgeführt werden. Ferner stören nicht Hg^{II}, Cd, As, Sb, Fe, Al, Ni, Mn, Zn, Cr, Be, V, U^{VI}, Ca, Sr, Ba. Dagegen machen Hg^{I}, Cu, Co und größere Mengen Bi die Se-Bestimmung unmöglich. In stark saurer Lösung ist die Se-Reduktion nicht quantitativ. — *Ausführung.* Man versetzt 30 ml der 10—100 mg Se enthaltenden Lösung mit 5 ml konz. Salzsäure und bringt auf einen Gehalt von 50% Äthanol. Hierauf erhitzt man zum gerade beginnenden Sieden und gibt auf einmal 10 ml 1,5%ige äthanolische Lösung von Tetraäthylthiuramdisulfid zu. Nachdem sich die Flüssigkeit über dem sofort gebildeten Niederschlag geklärt hat, filtriert man durch einen Filtertiegel G 3, wäscht zunächst mit 50%igem, zum Schluß mit 5—10 ml 96%igem Alkohol, trocknet bei 100° C und wägt. — Zur *Se-Bestimmung in Schwefelsäure* verdünnt man die Einwaage mit dem gleichen Volumen 96%igem Äthanol und verfährt weiter wie angegeben. H. Kurtenacker.

Tellur. *Das Verfahren zur potentiometrischen Tellurbestimmung* mit Permanganat in alkalischer Lösung nach I. M. Issa und S. A. Awad[3] haben A. M. Amin, I. M. Issa und R. M. Issa[4] so verfeinert, daß bis zu 1,2 μg Tellur in 10 ml Lösung mit einem relativen Fehler von ± 1% zu bestimmen sind. Bei kleineren Tellurgehalten nimmt der relative Fehler stark zu, die absoluten Abweichungen betragen in allen Fällen ± 0,02—0,16 μg Tellur. *Arbeitsvorschrift.* Man gibt 10 ml der an TeO_3^{2-} etwa $3 \cdot 10^{-5}$ normalen Analysenlösung in einen verschlossenen Kolben, durch dessen Stopfen eine Pt-Elektrode, ein Rührer, eine KCl-Brücke und der Bürettenhahn hindurchgeführt sind. Nach Zusatz von 5 ml 0,1 n Natronlauge titriert man mit 0,0001 n Kaliumpermanganat (gegen Oxalat gestellt) in Zusätzen von je 0,05 ml. Den Endpunkt entnimmt man in üblicher Weise der gegen eine gesätt. Kalomelelektrode gemessenen Potentialkurve. H. Specker.

I. M. Issa, R. M. Issa und A. A. Abdul Azim[5] erweitern die früheren Versuche zur *maßanalytischen Bestimmung des vierwertigen Tellurs* mit Permanganat in alkalischer Lösung auf höhere Laugekonzentrationen[6]. Die Te^{4+}-Permanganatreaktion verläuft quantitativ unter Bildung von MnO_2 in Lösungen, deren Konzentration an Te^{4+} etwa 0,02 bis 0,09 n und an NaOH 0,1—4 n ist. In verdünnteren Lösungen bildet sich nicht Braunstein, sondern Manganat, und zwar zwischen den Konzentrationen: Te^{4+}: $4{,}585 \cdot 10^{-4}$ bis $1{,}834 \cdot 10^{-5}$ n, $KMnO_4$: $2{,}096 \cdot 10^{-3}$ bis $4{,}192 \cdot 10^{-5}$ m und NaOH: 3 bis 3,5 n. Man kann auch umgekehrt Permanganat mit einer Te^{IV}-Lösung ($4{,}63 \cdot 10^{-2}$ n) titrieren, wobei in Anwesenheit von etwas Tellursäure quantitativ MnO_2 entsteht. Mit verdünnterer Telluritlösung (4,5 bis $1{,}13 \cdot 10^{-2}$ n) bildet sich auch Manganat. — Das Redoxpotential für das System TeO_4^{2-}/TeO_3^{2-} fällt zunächst mit steigender Konzentration an NaOH

[1] Chem. Listy **48**, 1338—1340 (1954) [Tschechisch]. Univ. u. Inst. Erzforsch. Prag.

[2] Weitere Anwendungen vgl. J. Michal und J. Zýka, Chem. Listy **48**, 1043 (1954): vgl. diese Z. **145**, 41, 42 (1955).

[3] Analyst (London) **78**, 487 (1953); vgl. diese Z. **145**, 221 (1955).

[4] Chemist-Analyst **43**, 61—63 (1954). Univ. Cairo, Giza (Ägypten).

[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 512—523 (1954). Cairo Univ., Giza (Ägypten).

[6] Issa, I. M., u. S. A. Awad: Analyst (London) **78**, 487 (1953); vgl. diese Z. **145**, 221 (1955).

und nimmt dann von einer 2,7 n Natronlauge an den annähernd konstant bleibenden Wert von 0,17—0,18 Volt an. — *Ausführung der Telluritbestimmung.* Man läßt die Analysenlösung langsam in die Permanganatlösung, die 1,5—2 n an NaOH ist und mindestens die doppelte Menge $KMnO_4$ enthält, als verbraucht wird, tropfen und titriert nach einigen Minuten mit Formiat zurück. G. Denk.

Chrom. *Zum Aufschluß von Chromit* empfiehlt P. D. Malhotra[1] die *Schmelze mit Natriumcarbonat in Sauerstoffatmosphäre.* Die Zersetzung des Minerals ist in 2 Std vollständig. Der Platintiegel wird durch die Schmelze nicht merklich angegriffen. — *Ausführung.* Man mischt 0,5 g auf 200 mesh zerriebenen Chromit mit 4—5 g Natriumcarbonat, bedeckt mit 1 g Na_2CO_3 und erhitzt über einem Méker-Brenner bis zur ruhigen Schmelze. Hierauf leitet man durch ein Platinrohr Sauerstoff über die Oberfläche der Schmelze. Das Erhitzen wird unter gelegentlichem Umschwenken fortgesetzt, bis in der Schmelze keine Gasblasen mehr zu sehen sind. Nach dem Abkühlen nimmt man mit Wasser auf und filtriert. Cr, Al, V und Silicat sind im Filtrat. Der Rückstand, der Fe, Ca, Mg, Mn, Ti usw. enthält, löst sich vollständig in verdünnter Salzsäure. H_2S fällt aus der Lösung kein Platin aus. H. Kurtenacker.

Bei der jodometrischen Bestimmung von Chrom(III)-Ionen entfernen E. Schulek und M. Szakács[2] den Überschuß des als Oxydationsmittel zugegebenen Wasserstoffperoxyds ohne Kochen durch Chlorwasser, dessen Überschuß mit Kaliumcyanid als Chlorcyan gebunden wird, welches die Titration nicht mehr stört. — *Ausführung.* Die Lösung der Probe mit etwa 0,2—3,5 mg Cr wird im Erlenmeyer-Kolben mit Schliffstopfen auf 20 ml verdünnt, mit 10%iger Natronlauge alkalisch gemacht und mit 2—6 Tropfen 3%igem Wasserstoffperoxyd bei Siedetemperatur oxydiert. Nach dem Abkühlen fügt man 3—7 ml frisch gesättigtes Chlorwasser hinzu, schüttelt, versetzt nach 2—3 min mit 1—2 ml einer frisch bereiteten 5%igen KCN-Lösung und schüttelt wieder. Nach 2 min setzt man 10 ml 50%ige Schwefelsäure zu der auf 40 ml verdünnten Lösung und 2 g $KHCO_3$ (möglichst große Kristalle). Wenn die Gasentwicklung aufhört, gibt man 0,2 g Kaliumjodid hinzu und titriert nach 5 min mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung. G. Denk.

Der Wolframgehalt in Mineralen läßt sich nach L. E. Reichen[3] einfach, schnell und genau polarographisch bestimmen, wenn tartrathaltige Salzsäure als Grundlösung verwendet wird. — *Arbeitsvorschrift.* 0,5 g der Probe werden mit 5 g Natriumcarbonat geschmolzen. Die Schmelze wird mit 20 ml Wasser über Nacht erwärmt, dann wird filtriert und auf 50 ml aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung werden mit 5 ml 1 m Natriumtartratlösung und 0,1 ml Thymolblaulösung vermischt und mit konz. Salzsäure bis zum Umschlag nach Rosa versetzt. Nach Zusatz weiterer 20 ml konz. Salzsäure läßt man abkühlen und fügt, um Vanadium zu binden, 0,25 ml einer 5%igen Zimtsäurelösung in Alkohol zu. Die Lösung wird auf 50 ml aufgefüllt, 5 min mit Stickstoff belüftet und polarographiert ($m^{2/3}\,t^{1/6} = 1{,}59$). Der Diffusionsstrom bei —0,78 V, gegen die gesätt. Kalomelelektrode gemessen und mit Eichaufnahmen in 4,6 m Salzsäure mit einem Gehalt von 0,1 m an Tartrat verglichen, ist der Konzentration zwischen $5 \cdot 10^{-5}$ und 10^{-3} m linear proportional. Das Halbstufenpotential liegt bei —0,68 V. Die Fehlergrenze beträgt 2%. Molybdän muß entfernt werden. K. Cruse.

Uran. A. R. Main[4] bestimmt Uran durch *Reduktion zu U^{IV} mit Zinn(II)-chlorid bei Gegenwart von Eisensalz als Katalysator* und von Phosphorsäure, um

[1] Analyst (London) **79**, 785—786 (1954). Geological Survey of India, Calcutta.
[2] Acta chim. Acad. Sci. hung. **4**, 457—460 (1954). Univ. Budapest.
[3] Analyt. Chemistry **26**, 1302—1304 (1954). Geolog. Survey, Washington, D. C.
[4] Analyt. Chemistry **26**, 1507—1509 (1954). Canada Dept. of Mines and Technical Surveys, 30 Lydia St., Ottawa (Canada).

die Reduktion quantitativ zu gestalten. Dabei muß allerdings ein verhältnismäßig großer Blindwert für das Eisen abgezogen werden. Das vierwertige Uran wird dann, nachdem das überschüssige $SnCl_2$ mit $HgCl_2$ oxydiert wurde, mit Dichromat titriert. — *Ausführung.* Zu 10 ml der Lösung gibt man 2 ml einer 0,02 n $FeCl_3$-Lösung, 20–25 ml konz. Salzsäure und 4 ml Phosphorsäure (1:1). Man erhitzt auf 96—99° C, fügt die nötige Menge $SnCl_2$-Lösung (25 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in 50 ml konz. Salzsäure gelöst und auf 500 ml verdünnt) hinzu und mischt. 50 mg Uran verbrauchen 1 ml dieser $SnCl_2$-Lösung. Anschließend wird noch 10—15 min weiter erhitzt, abgekühlt und dann werden 20 ml einer gesättigten Quecksilberchloridlösung zugegeben. Frühestens nach 2 min setzt man 20 ml einer 8%igen $FeCl_3$-Lösung zu, verdünnt auf 250—300 ml und gibt etwas Trockeneis dazu, um eine sauerstofffreie Atmosphäre zu erzeugen. Man versetzt mit 15 ml eines Gemisches aus 3 Volumteilen 85%iger Phosphorsäure und 1 Teil konz. Schwefelsäure und ferner mit 0,25 ml Diphenylaminschwefelsäure als Indicator und titriert mit 0,02 n Kaliumdichromatlösung. Der Indicator selbst verbraucht etwa 0,25 ml Maßlösung. Molybdat, Kupfersulfat, Vanadat, $TiCl_4$ und größere Mengen Nitrat (10 mg) stören. G. Denk.

G. S. Deshmukh und M. K. Joshi[1] überprüften die von B. Glasmann[2] angegebene *jodometrische Methode der Uranbestimmung*, die darauf beruht, daß Uranylsalze in „neutraler oder schwach saurer" Lösung aus Jodat-Jodid in der Wärme Jod freimachen, das man mit Thiosulfat titrieren kann: $3\,UO_2^{2+} + 5\,J^- + JO_3^- + 3\,H_2O = 3\,UO_2(OH)_2 + 3\,J_2$. Die Versuche der Verff. ergaben, daß die Reaktion nur in dem engen p_H-Bereich 4,2–4,3 der Gleichung entsprechend verläuft. Jede Abweichung nach oben oder unten liefert fehlerhafte Ergebnisse. — *Ausführung.* Man bringt die Uranylsalzlösung mit Natronlauge auf p_H 4,2—4,3, fügt einen Überschuß von 0,1 m KJO_3-Lösung, ferner 3—5 g KJ und 5—10 ml Tetrachlorkohlenstoff zu, erwärmt etwa 20 min unter Rückfluß auf 60 bis 70° C und kühlt dann auf Raumtemperatur ab. Das freigemachte Jod wird mit $Na_2S_2O_3$- oder besser mit Arsenitlösung titriert. Im letzten Fall setzt man vor der Titration einen Borax-Borsäurepuffer zu[3]. Man kann auch den Niederschlag von Uranylhydroxyd abfiltrieren, auswaschen und nach dem Glühen als U_3O_8 wägen. Jede der 3 Arbeitsweisen gibt genaue Resultate. H. Kurtenacker.

M. Beck und E. Hantos[4] *beschreiben ein spektrophotometrisches Bestimmungsverfahren von Uran mit Morin.* Die Verff. stellten fest, daß der Uranyl-Morinkomplex, der bei p_H 4—7 stabil ist, UO_2 und Morin im Molverhältnis 1:2 enthält. — Man versetzt die alkoholische Uranylnitratlösung (10—100 μg Uran enthaltend) mit 5 ml 0,001 m alkoholischer Morinlösung und verdünnt mit Alkohol auf 25 ml. Die Extinktion wird im Beckman-Spektrophotometer bei 430 mμ, bzw. im Pulfrich-Photometer mit dem Filter S 42 oder 47 zehn min nach dem Vermischen gegen eine 0,0002 m alkohol. Morinlösung gemessen. Es stören die Erdmetalle, diese können aber papierchromatographisch vom Uran getrennt werden[5]. J. Plank.

[1] Chem. Ber. **87**, 1446–1448 (1954). Banaras Hindu Univ., Banaras (Indien).

[2] Ber. dtch. chem. Ges. **37**, 189 (1904).

[3] Deshmukh, G. S., and B. R. Sant: Analyst (London) **77**, 272 (1952); vgl. diese Z. **138**, 277 (1953).

[4] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 244–247 (1954). [Ungarisch] (m. engl. Zus.fass.) Univ. Szeged (Ungarn).

[5] Vgl. T. Arden, F. H. Burstall und R. P. Linstead, J. chem. Soc. (London) **1949**, Suppl. 311; A. Weiss, S. Fallab und H. Erlenmeyer, Helv. chim. Acta **35**, 1588 (1952); vgl. diese Z. **132**, 432 (1951); **136**, 160 (1952); **140**, 56 (1953).

Zur schnellen Bestimmung von Uran in komplexen Mineralien, wie Samarskit, Columbit-Tantalit und Titanniobaten, schließt M. M. Tillu[1] die Probe mit Flußsäure auf, reduziert mit $SnCl_2$, wobei das Uran als UF_4 zusammen mit den Fluoriden von Thorium, den Seltenen Erden und den Erdalkalien niedergeschlagen wird. Nach dem oxydierenden Wiederauflösen wird im Jones-Reduktor zu U^{IV} reduziert und mit Kaliumpermanganat titriert. Die Analyse, die auch für Uranlegierungen geeignet ist, nimmt nur $1^1/_2$ Tage in Anspruch. — *Ausführung.* Zur Einwaage (5 g bei etwa 0,2% U_3O_8) gibt man etwas Wasser und dampft 2mal mit 10 ml 40%iger Flußsäure (ggf. unter Mithilfe von 3—4 ml Salzsäure) zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man mit 10 ml der gleichen Flußsäure auf, gibt 2 g Zinn(II)-chlorid dazu, verdünnt auf 50 ml, erwärmt 15 min auf dem Wasserbad und läßt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Dann filtriert man, wäscht 4mal mit verdünnter Flußsäure (1 : 4) und 1mal mit Wasser. Das Filter wird verascht, der Rückstand mit 2 ml konz. Salpetersäure und 3 ml konz. Schwefelsäure abgeraucht und nach dem Abkühlen mit 50 ml eiskaltem Wasser ausgezogen, wobei Uran in Lösung geht. Die Lösung läßt man durch den Jones-Reduktor fließen, wäscht 2mal mit 2n Schwefelsäure und 2mal mit Wasser und titriert mit einer 0,05n $KMnO_4$-Lösung, die gegen eine gleichartig behandelte Uransalzlösung bekannten Gehalts eingestellt ist. Eine Blindprobe läuft nebenher. G. Denk.

Zur Bestimmung des Urangehalts in Erzen bei Gegenwart großer Fremdmetallgehalte hat D. I. Legge[2] folgendes *polarographische Verfahren* ausgearbeitet: Die Probe, 20 µg bis 1 mg U entsprechend, wird nach Möglichkeit gelöst und ohne Abtrennen der ungelösten Bestandteile eingedampft. Dann wird nach Zusatz von 3 ml 3n Salpetersäure und 3 g Calciumnitrat erwärmt und diese Lösung (ebenfalls mit den ungelösten Anteilen) mit so viel Cellulosepulver (Whatman-Standard) versetzt, daß sämtliche Lösung adsorbiert ist. Mit 25 ml eines Gemisches aus konz. Salpetersäure und 5% Äther wird dieses Präparat dann auf eine chromatographische Säule gegeben, die aus 5—10 g Cellulosepulver mit dem gleichen Gemisch angesetzt ist (30 mm Durchmesser), und anschließend mit 4 weiteren Portionen von je 15 ml Gemisch eluiert. Nach dieser vorgelagerten Trennung von Fremd-Ionenüberschüssen wird das Perkolat mit 10 ml Wasser versetzt, der Äther abgedampft, die Lösung 1 min zum Sieden erhitzt, mit 1 ml 3m Schwefelsäure bis zum Auftreten von Dämpfen abgeraucht, dann nach dem Abkühlen und nach Zugabe von 0,5 ml konz. Salpetersäure abermals, und nach Zugabe von 2 ml Wasser und 2 Tropfen Überchlorsäure ein letztes Mal abgeraucht, so daß sämtliche organische Substanz sicher oxydiert ist. Diese Probe (etwa 0,15 ml) wird nun mit 2,85 ml frisch bereiteter Grundlösung vermischt (0,5 m Oxalsäurelösung mit 0,1 Vol % Salzsäure und 0,015% Gelatine), und 2 ml hiervon werden bei 25° C gegen die Quecksilberbodenanode von 0 bis —0,5 V polarographiert ($m^{2}/_{3}\, t^{1}/_{6} = 2{,}60$) nachdem zuvor mit Stickstoff entlüftet ist.

Enthält die Probe weniger als 20 µg U je ml, so wird ein konstanter Uranzusatz von 0,001% als Uranylsulfat empfohlen. Der bei —0,5 V gemessene und um den Grundstrom korrigierte Diffusionsstrom ist im Bereich 10^{-5} bis $4 \cdot 10^{-3}$ m Lösung der Konzentration linear proportional. Fremd-Ionen stören in den nach der Behandlung mit Cellulose vorliegenden Konzentrationen nicht, wenn eine Fehlergrenze von ± 5% zugelassen wird.

---

[1] Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A., **40**, 110—113 (1954). Atom. Energy Commiss., Bombay (Indien).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1617—1621 (1954). Anglo-Transvaal Consolidated Investment Co., Johannesburg (Südafrika).

Der besondere Vorteil der Verwendung von l-Ascorbinsäure als Leitsalz bei der polarographischen Bestimmung von Uran in Erzen kommt in Versuchen von M. Šušić, I. Gal und E. Cuker[1] zur Geltung. Die Analyse gelingt dann ohne vorherige chemische Trennung, da z. B. Fe^{III},V^{V}, Mo^{VI}, Cr^{VI},Ti und Cu reduziert bzw. komplex gebunden werden, so daß die Uranstufe nicht gestört wird. Lediglich Te, Tl, Pb und größere Mengen Sb stören dann noch. — Die Proben werden erforderlichenfalls geröstet, 1—2 g werden gelöst (z. B. in Salpetersäure und 40% Flußsäure), mit wenig Schwefelsäure wird abgeraucht, dann in Wasser aufgenommen und l-Acorbinsäure bis zu einem Gehalt von 0,5 m zugefügt. Mit Ammoniak wird auf p_H 3,6—4,0 eingestellt, die Lösung mit 0,2—0,4 ml 1%iger Gelatinelösung versetzt und auf 25 bzw. 50 ml aufgefüllt. 5—10 ml dieser Lösung werden dann 15 min mit Stickstoff durchlüftet und von −0,05 bis −0,1 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode polarographiert. Zweckmäßig erfolgt die Auswertung an Polarogrammen mit Standardzusätzen von Uranylsulfat. Das Halbstufenpotential liegt bei −0,36 V. Die Zuverlässigkeit der Methode wird durch Vergleich mit der colorimetrischen, fluorimetrischen und radiochemischen Methode an vier verschiedenen Erzen bewiesen. Gehalte von 0,01—0,05% Uran werden mit einem Fehler von 5—9%, höhere Gehalte sehr viel genauer erfaßt. K. Cruse.

Zur Bestimmung von Uran in natürlichen Silicaten und anderen geologischen Vorkommen bestimmen J. A. S. Adams und W. J. Maeck[2] nach Aufschluß mit Fluorwasserstoff-Salpetersäure oder mit Salpetersäure allein und Abtrennung störender, fluorescenzlöschender Fremd-Ionen durch Äthylacetatextraktion oder Chromatographie mit Cellulose oder durch Beseitigung der störenden Löschung mit Hilfe passender Verdünnung *die Fluorescenz von Uran* mit Hilfe eines von Grimaldi beschriebenen Fluorimeters mit Photomulitplier. Die ultraviolette Lichtquelle war eine Hanovia Type SA. Als Standard wurde ein Corningfilter Nr. 3750 benützt. Es war so möglich, 0,1 bis 10 Teile Uran je Million zu bestimmen. Für die Bestimmung größerer Mengen von Uran (mindestens 10 µg in 50 ml) wurde das colorimetrische Verfahren mit Dibenzoylmethan (1,3-Diphenyl-1,3-propandion) nach J. H. Yoe, F. Will und R. A. Black[3] mit der Abänderung benützt, daß die Extraktion statt mit Äther mit dem wirksameren Äthylacetat durchgeführt wurde.
J. Eisenbrand.

Plutonium. *Zur papierchromatographischen Trennung drei-, vier- und sechswertigen Plutoniums* machen M. R. Cowan und J. K. Foreman[4] folgende Angaben: Pu^{IV} und Pu^{VI} werden mit n-Butanol entwickelt, das mit 3n Salzsäure gesättigt ist. Es kann auch n-Amylalkohol verwendet werden, der mit 4n Salzsäure zu sättigen ist. Mit dem erstgenannten Lösungsmittel wurden, bei „absteigender" Technik, für Pu^{IV} der R_f-Wert 0,09 für Pu^{VI} 0,31 gefunden; mit Amylalkohol betragen die entsprechenden Zahlen 0,01 bzw. 0,17. Die R_f-Werte von Pu^{III} liegen so dicht bei denen von Pu^{IV} (0,08 mit Butanol, 0,0 mit Amylalkohol), daß zur Trennung Pu^{III}/Pu^{IV} ein anderes Lösungsmittel angewendet werden muß. Es wird Äthylacetat(I)-Salzsäure empfohlen, und zwar entweder 60 VolTl. I + 40 VolTl. 9n HCl (R_f: Pu^{III} 0,18; Pu^{IV} 0,73) oder 70 VolTl. I + 30 VolTl. 11n HCl (R_f: Pu^{III} 0,10; Pu^{IV} 0,80). Die R_f-Werte des Äthylacetatsystems sowie, davon abhängig, die Trennschärfe, sind stark vom Verhältnis Ester : Säure ab-

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 586—589 (1954). Inst. of Nuclear Sciences „B. Kidrič", Belgrad (Jugoslavien).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1635—1639 (1954). Univ. Madison, Wis. (UAS).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 1200 (1953); vgl. diese Z. **142**, 392 (1954).

[4] Chem. and Ind. **1954**, 1583—1585. United Kingdom Atomic Energy Authority, Windscale Works, Calderbridge, Cumberland (England).

hängig. Bemerkenswert ist eine Gegenläufigkeit der beiden Werte, so daß sich bei hohen Säuregraden die Tüpfelfolge sogar umkehrt. Die Erkennung der Tüpfel kann durch Besprühen mit Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung, scintillometrisch durch Messung der α-Strahlen oder durch Autoradiographie auf Ilford C_2- bzw. E_1-Platten erfolgen. Verschiebungen des Mengenverhältnisses der drei Wertigkeitsstufen (vor und während des Entwickelns) treten nur in sehr geringem Ausmaß auf, besonders, wenn salpetersaure Probelösungen vorliegen. Dies ist vor allem für quantitative Auswertungen wichtig, die am besten — nach Elution oder (nassem oder trockenem) Veraschen der einzelnen Papierabschnitte - radiometrisch vorgenommen wird. R. Klockmann.

Ein Verfahren zur Trennung von Plutonium und Uran durch Extraktion mit Lösungsmitteln beschreibt M. A. Rollier[1]. Das Plutonium, Neptunium und andere Spaltungsprodukte enthaltende metallische Uran (800 mg) wird in Salzsäure gelöst, die Chloride werden durch Behandeln mit Salpetersäure in Nitrate übergeführt, die man zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 5 ml einer Lösung gelöst, die 700 g NH_4NO_3 und 100 ml 14n Salpetersäure im Liter enthält. Hierauf oxydiert man mit Kaliumperoxydisulfat in Gegenwart von Silbernitrat, um Pu in die 6wertige Stufe überzuführen. Beim folgenden Extrahieren mit Äther gehen Uran und Plutonium in die ätherische Lösung, während die Spaltungsprodukte in der wäßrigen Phase verbleiben und entfernt werden. Aus der ätherischen Lösung werden $UO_2(NO_3)_2$ und $PuO_2(NO_3)_2$ mit dest. Wasser ausgeschüttelt. Zu dieser Lösung wird Lanthannitrat als Sammler zugefügt, worauf man mit schwefliger Säure das Plutonium zur 5wertigen Stufe reduziert. Nach dem Eindampfen zur Trockne löst man in Ammoniumnitratlösung (700 g/l) und schüttelt wieder mit Äther aus, wobei nur Uran (das 6wertig blieb) in den Äther übergeht. Die das gesamte Plutonium und La enthaltende wäßrige Phase verdampft man zur Trockne, verflüchtigt Ammoniumnitrat und fällt Lanthanfluorid samt dem Plutonium mit Flußsäure. H. Freytag.

Halogene. *Über Versuche zur colorimetrischen Bestimmung des Fluor-Ions* durch die Aluminium-Morinreaktion berichtet M. T. Beck[2]. Nitrate, Chloride, Bromide, Jodide, und Sulfate stören bei 1000fachem Überschuß nicht. Der störende Einfluß von Phosphat kann durch Fällung mit Silbernitrat beseitigt werden, der Überschuß des Fällungsmittels wird durch Kaliumchlorid entfernt. Auftretende Trübungen werden durch 2 min langes Zentrifugieren beseitigt. — *Ausführung.* Zur Aufstellung der Eichkurve im Bereich 0 bis 200 μ F werden steigende Mengen einer neutralen Kaliumfluoridlösung ($5 \cdot 10^{-3}$ m) mit 10 ml $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ m Aluminium-Morinlösung (150 ml 10^{-3} m alkoholische Lösung von Aluminiumchlorid + 500 ml $3 \cdot 10^{-4}$ m Morinlösung auf 1000 ml verdünnt) und 10 ml Äthylalkohol versetzt und nach Auffüllen in 25 ml-Meßkolben bei 15° C gegen eine $6 \cdot 10^{-5}$ m Lösung des Aluminium-Morinkomplexes bei 420 mμ gemessen[3]. Der relative Fehler liegt bei ± 3%. H. Pohl.

G. Müller und A. Detter[4] empfehlen für die *argentometrische Bestimmung von Chlorid, Bromid oder Jodid* die Verwendung von *Säureviolett 4 BL als Adsorptionsindicator.* Der Indicator, der zuerst von O. E. Sass und F. Bertram[5] vorgeschlagen worden ist, hat gegenüber manchen anderen Adsorptionsindicatoren den Vorteil, daß man in salpetersaurer Lösung (bis zu 3% HNO_3) titrieren kann. Metall-Ionen

[1] Gazz. chim. ital. **84**, 649—657 (1954). Polytechn. und Lab. C. I. S. E., Mailand.

[2] Acta chim. Acad. Sci. hung. **4**, 223—225 (1954). Univ. Szeged (Ungarn).

[3] Vgl. Z. G. Szabó und M. T. Beck, Acta chim. Acad. Sci. hung. **4**, 221 (1954); vgl. diese Z. **147**, 113 (1955).

[4] Dtsch. Apotheker-Ztg. **1954**, 1119—1120. Klin. Univ.-Apoth. München.

[5] Chemiker Ztg. **70**, 734 (1950); vgl. diese Z. **134**, 122 (1951/52).

und Anionen stören im allgemeinen nicht, ebenso ist eine nicht allzu hohe Elektrolytkonzentration unschädlich. Bei der Chlorid- und Bromidtitration tritt im Äquivalenzpunkt ein scharfer Farbumschlag von Blaugrün nach Violett, bei der Jodidtitration nach Hellblau ein. Die Titrationsergebnisse stimmen mit den nach Volhard, Mohr oder Fajans erhaltenen Werten überein. Das Verfahren kann mit Vorteil zur *Chlor- oder Brombestimmung in Arzneimitteln* angewendet werden. Als Beispiele werden *Chloramphenicol, Aureomycin, Bromural und Adalin* genannt, die man entweder zunächst mit Natriumkaliumcarbonat schmelzt oder in anderer bekannter Weise in Lösung bringt. Auch für die *Chloridbestimmung im Harn oder Serum* eignet sich das Verfahren sehr gut[1]. H. Kurtenacker.

Für die Bestimmung von freiem und gebundenem Chlor in Bortrichlorid schlägt G. H. Osborn[2] folgende einfache und sichere *Arbeitsvorschrift* vor, die reproduzierbare Ergebnisse liefert. Eine kleine, dünnwandige Glasampulle umgibt man mit Eis, füllt mit etwa 1 g Bortrichlorid, verschließt und wägt. Darauf zerbricht man die Ampulle unter Dioxan in einer 500 ml-Flasche mit Glasstopfen, schüttelt bis der gebildete Nebel verschwunden ist, kühlt ab und gibt langsam unter Schütteln 50 ml Wasser zu. Die Glasstücke werden abfiltriert und gewogen, das Filtrat, wenn nötig, erneut gekühlt. Nach Zusatz von 1 g KJ titriert man mit 0,1 n Thiosulfatlösung unter Verwendung von Stärke als Indicator. Ein Blindversuch wird parallel durchgeführt (Peroxyde im Dioxan). Nun setzt man Methylorange oder Bromphenolblau zu, titriert mit 1 n Natronlauge und berechnet aus dem Verbrauch den Gehalt an gebundenem Chlor. Die Borbestimmung erfolgt nach Zugabe von Phenolphthalein und 20 ml Glycerin durch Titration mit 1 n Natronlauge.

H. Schmidt, Wiesbaden.

Zur Bestimmung von Chlorid und Bromid in Halogenidgemischen beschreiben C. Mahr und H. Otterbein[3] zweckmäßige Abänderungen ihres bereits früher empfohlenen Verfahrens zur Bestimmung von Chlorid allein in Halogenidgemischen[4]. Bromid-Ion wird mit Cer(IV)-sulfat oxydiert, dann durch Destillation getrennt, die beiden Halogene werden schließlich im Rückstand bzw. Destillat durch potentiometrische Titration ermittelt. Jodid wird mit Nitrit unter Zugabe von Cyanid, dieses nach der Zerstörung des überschüssigen Nitrits mit Amidosulfonsäure als Blausäure durch Wasserdampfdestillation vertrieben. Eisen stört bei Gegenwart von Cyanid. Die Genauigkeit beträgt etwa $\pm$ 0,5%. — *Ausführung.* 1. *Cl^- und Br^- nebeneinander:* Man gibt zur Lösung, die höchstens 30 mg Chlor und 100 mg Gesamthalogen enthalten soll, 30%ige Schwefelsäure bis sie an freier Säure 1—2,5 n ist, ferner für je 35 mg Bromid 0,2—0,3 g $Ce(SO_4)_2$, leitet durch die Lösung, deren Volumen nicht mehr als 30 ml betragen darf, in der früher beschriebenen Apparatur[4] 5—7 min Wasserdampf und führt das Destillat in ein Gemisch aus 10 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd und 10 ml 5%iger Natronlauge. Nach dem Ansäuern wird in der Vorlage Bromid entweder potentiometrisch mit Silbernitratlösung bestimmt, oder man legt eine abgemessene Menge eingestellte Natronlauge vor und titriert das nicht verbrauchte Alkali zurück, oder man destilliert in eine Kaliumjodidlösung und ermittelt das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung. — In das Destillierkölbchen gibt man nach dem Abkühlen 2 ml 60%ige Schwefelsäure, reduziert Cer(IV) mit Wasserstoffperoxyd und titriert mit $AgNO_3$-Lösung das Chlorid potentiometrisch. Wenn noch etwas Bromid vorhanden ist, tritt gleich zu Beginn ein Potentialsprung auf, ist dieser Sprung überschritten, oder fehlt er, so fügt man 20—40 ml Aceton

[1] Vgl. Weihe, W. H., Klin. Wschr. **30**, 85 (1952).
[2] Analyst (London) **78**, 65 (1953). Brit. Drug. Houses, Ltd., Dorset (England).
[3] Angew. Chem. **66**, 636—638 (1954). Univ. Marburg.
[4] Mahr, C., und H. Otterbein: diese Z. **140**, 261 (1953).

hinzu und titriert bis zum Chloridsprung. — Liegt viel Chlorid neben wenig Bromid vor ($> 15:1$), so gibt man bei der Destillation eine Spatelspitze $Ce(NO_3)_3$ hinzu. Bei noch mehr Chlorid ($> 25:1$) gießt man das alkalische Destillat wieder in den Destillierkolben, versetzt mit einigen Tropfen Nickelnitratlösung, engt unter Durchleiten von Luft ein, säuert mit 30%iger Schwefelsäure an und destilliert ein 2. Mal, wobei man eine vollständige Trennung erzielt. — 2. *Cl^- und Br^- neben Cn^-.* Man säuert die Lösung, die kein Oxydationsmittel enthalten darf, mit 30%iger Schwefelsäure bis $< 0{,}5$ n an freier Säure an, leitet 2—4 min Wasserdampf durch und trennt im Rückstand Cl^- und Br^- nach 1. — 3. *Cl^- und Br^- neben J^- und CN^-.* Zur Lösung, die gegebenenfalls noch mit KCN versetzt wird, um alles Jod in JCN überzuführen, gibt man für je 60 mg Jodid etwa 1 ml einer 5 n Natriumnitritlösung, dann so viel 30%ige Schwefelsäure, daß die Lösung höchstens 0,5 n an freier Säure ist, zerstört den Überschuß an NO_2^- mit Amidosulfonsäure, leitet 4—5 min Wasserdampf durch und ermittelt Cl^- und Br^- wie bei 1 beschrieben. — 4. *Cl^- und Br^- neben J^-, CN^- und SCN^-.* Man gibt zur neutralen oder schwach alkalischen Lösung 4 Plätzchen NaOH, versetzt in kleinen Anteilen mit Perhydrol bis keine Reaktion mehr erfolgt, erhitzt unter Durchsaugen von Luft, bis das Rhodanid zerstört ist (Tüpfeln mit Fe^{III}), gibt einige mg Nickelnitrat dazu und kocht weiter. Nach 10—15 min fügt man überschüssiges KCN, dann $NaNO_2$ und schließlich Schwefelsäure hinzu und arbeitet weiter nach 3. — Wenn kein Jodid zugegen ist, verfährt man nach der Entfernung von Rhodanid weiter wie bei 2. G. Denk.

Über eine Schnellbestimmung von Bromid in konzentrierten Chloridlösungen berichtet J. Jaskowsky[1]. In einem 250 ml-Scheidetrichter werden 20 ml der Analysenlösung und 10 ml Schwefelkohlenstoff mit etwa 0,1 n Chlorwasser versetzt. Enthält die Untersuchungslösung sehr viel Bromid, dann muß man u. U. mit nochmals zugesetztem Schwefelkohlenstoff das gebildete Brom extrahieren. Wenn alles Bromid oxydiert worden ist, hellt sich die wäßrige Lösung bis zur Farblosigkeit wegen der Bildung von BrCl auf. Man fügt noch 0,5 ml Chlorwasser im Überschuß zu, extrahiert mit Schwefelkohlenstoff das Brom quantitativ, setzt dem Extrakt verdünnte Salzsäure und Kaliumjodid zu und titriert mit 0,1 n Thiosulfatlösung das ausgeschiedene Jod, wobei der Schwefelkohlenstoff als Indicator dient. Gegen Ende der Titration darf nur sehr langsam weitertitriert werden. Der relative Fehler beträgt $\pm$ 1—2%, der Zeitbedarf einer Bestimmung etwa 15 min. 4 g Brom ließen sich neben 200 g Chlorid im Liter bestimmen. K. Brodersen.

Die oxydimetrische Bestimmung von Jodiden in Gemischen mit Bromiden und Chloriden mit Chlordioxyd, läßt sich nach S. Škramovský, Z. Tauer und J. Novotný[2] auf Grund der Reaktion mit *Chlordioxyd* sehr genau potentiometrisch ausführen. Die 10000fache Chlorid- und 400fache Bromidmenge beeinträchtigen die Genauigkeit der Methode nicht, wenn die Titration in etwa 1 m Schwefelsäurelösung erfolgt. Die Bestimmung wird von allen Anionen gestört, die mit Jodiden reagieren. Bis zu einer Konzentration von 5% stören Nitrate nicht, wenn man die zu titrierende Lösung mit Salzsäure ansäuert. In Gegenwart von Schwefelsäure stören bereits Spuren Nitrat .Phosphate üben keinerlei Einfluß aus. Von Kationen stören Fe^{2+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+} und Sn^{4+}. Eisen(III) ist vor dem Ansäuern mit Pyrophosphat zu maskieren. — Das Verfahren wurde zur Jodbestimmung in Arzneimitteln angewendet. — *Ausführung. Chlordioxyd* gewinnt man durch Erwärmen von 150 g Oxalsäure (krist.), 40 g Kaliumchlorat und 20 ml Wasser auf 60° C, wobei auf Abwesenheit von organischen Verunreinigungen sorgsam geachtet werden muß[3].

[1] Angew. Chem. **66**, 680 (1954). Techn. Univ. Berlin-Charlottenburg.
[2] Chem. Listy **48**, 1335—1337 (1954) [Tschechisch]. Univ. Prag.
[3] Bray, W. C., Z. physik. Chem. **54**, 569 (1906).

Man löst das Chlordioxyd in Eisessig, in dem es sich nicht zersetzt. Der Gehalt der Lösung wird jodometrisch festgestellt. Bei Raumtemperatur ist die Meßflüssigkeit in brauner Schliffflasche verhältnismäßig haltbar. Zur potentiometrischen Titration verwendet man eine Pt-Indicationselektrode sowie als Vergleichselektrode eine gesättigte Kalomelelektrode. Da das freigesetzte Jod die Einstellung des Potentials verlangsamt, überführt man es in eine Chloroformschicht. Zu beachten hierbei ist, daß sich die Elektroden möglichst hoch über der Chloroformschicht befinden und das Mischen vorsichtig erfolgt, da Chloroformtropfen an den Elektroden die Potentialeinstellung beträchtlich verschlechtern. 1 mg J in 50—200 ml ist noch sehr gut erfaßbar. H. Freytag.

Laut Beobachtung von J. H. van der Meulen[1] kann *Hypobromit* neben Jodat durch Wasserstoffperoxyd, Carbamid, Natriumformiat oder Natriumoxalat selektiv reduziert werden. L. Szekeres[2] beobachtete, daß zur selektiven Reduktion auch Alkohol geeignet ist und berichtet in einer neuen vorläufigen Mitteilung[3] über die Möglichkeit in dieser Weise Jodid, Perjodat neben Jodat, Jodat, Perjodat und Bromat nebeneinander zu bestimmen. Außer auf der obengenannten Reaktion beruhen die Bestimmungen darauf, daß JO_4^- in Gegenwart von $NaHCO_3$ mit H_2O_2 zu JO_3^-, Bromat durch HBr zu Brom reduziert wird, J in $NaHCO_3$-Lösung durch OBr^- zu JO^-, Br^- durch BrO_3^- zu Brom oxydiert wird. J. Plank.

Zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung geringer Manganmengen benützen Gy. Almássy und I. Dezső[4] eine katalytische Reaktion. Versetzt man 1 ml einer mindestens 0,5 μg Mangan(II) enthaltenden Lösung in einem Reagensglas mit 0,5 ml 10%iger Sodalösung (zur Bindung der Mineralsäure), 0,3 ml gesättigter Natriumoxalatlösung, 0,3 ml konz. Phosphorsäure, 0,2 ml 1%iger Kaliumdichromatlösung und erwärmt 10 min im siedenden Wasserbade, so wird die Lösung grün. Die grüne Farbe rührt von der Reduktion des Dichromats her, welches in der kalten phosphorsauren Lösung in Gegenwart von Oxalsäure Mn^{II} zu Mangan(III)-oxalat oxydiert. In der Hitze zerfällt dieses unter Entwicklung von CO_2 und Rückbildung von Mn^{II}. Die Geschwindigkeit der Reaktion, d. h. die Intensität der Grünfärbung hängt von der Mn^{II}-Konzentration in der Lösung ab. Die grüne Farbe wird dadurch gut sichtbar, daß im heißen Wasserbade der violette Mangan(III)-oxalatkomplex zersetzt wird und die so gebildeten Mn^{2+}-Ionen die Reduktion des Dichromats katalysieren. Auf Grund dieser Farbenreaktion können geringe Mengen Mangan in Wässern und Lebensmitteln colorimetrisch in der Weise bestimmt werden, daß das Verblassen der gelben Farbe des Dichromats bei 470 mμ gemessen wird. J. Plank.

Eisen. Nach W. M. MacNevin und M. L. Dunton[5] kann Eisen *aus homogener Lösung* gefällt werden, indem man es zunächst mit Äthylendiamintetraacetat (Komplexon III) bei p_H 3,0—3,2 komplex in Lösung hält und das Komplexon dann durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd zerstört. Die Bedingungen werden so gewählt, daß die Komplexonoxydation etwa 1 Std braucht. Man löst z. B. 5 g Mohrsches Salz in 25 ml 0,05 m Komplexonlösung, verdünnt auf 100 ml, fügt 20 g Ammoniumchlorid zu, erwärmt auf etwa 30° C und stellt mit 0,01 n Salzsäure oder Natronlauge auf p_H 3,0 ein. Nach Zusatz von 10 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd

[1] Chem. Weekbl. **27**, 578 (1930).

[2] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 108 (1954); vgl. diese Z. **145**, 237 (1955).

[3] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 249 (1954). [Ungarisch], (m. dtsch. Zus.fass.). Agrar Univ. Budapest.

[4] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 215—219 (1954). [Ungarisch] (mit dtsch. Zus.fass.) Univ. Debrecen (Ungarn).

[5] Analyt. Chemistry **26**, 1246—1247 (1954). State Univ., Columbus Ohio (USA).

läßt man 1 Std bei Raumtemperatur stehen, erhitzt dann 1 Std auf 90—95°C, wäscht mit heißer 3%iger NH_4NO_3-Lösung chlorfrei, filtriert, glüht und wägt. Die Resultate stimmen auf $\pm$ 0,016%. Das Verfahren dürfte auch für andere Metalle anwendbar sein. Trennungen wurden nicht versucht. H. KURTENACKER.

Der gelbgefärbte, im p_H-Bereich von 0,5—10,5 beständige *Komplex des Eisen(III)-Ions mit Äthylendiamintetraessigsäure* (Komplexon III) wird von W. NIELSCH und G. BÖLTZ[1] zur photometrischen Bestimmung des Eisens in reinen Lösungen seiner Salze herangezogen. Die mit dem Filter S 38 E (λ_{max} 380 mμ) außerhalb des Absorptionsmaximums gemessenen Extinktionen erfüllen das LAMBERT-BEERsche Gesetz über den Konzentrationsbereich von 4—500 μg Fe/ml. Sie werden, wie angesichts der Stabilität des Komplexes nicht anders zu erwarten ist (Anm. d. Ref.: log $k_{Stab} \approx 24$)[2], weder durch Reagensüberschuß und andere schwächere Komplexbildner wie Tartrat noch von den Anionen Acetat, Chlorid, Bromid, Nitrat und Sulfat beeinflußt und hängen nur wenig vom p_H-Wert ab. Über die Anwendung des Verfahrens bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer im langwelligen Ultraviolett absorbierender Substanzen wird nichts mitgeteilt. H. SPECKER.

L. ERDEY und F. SZABADVÁRY[3] benutzen die Eigenschaft von *Variaminblau*[4], mit Oxydationsmitteln Blaufärbung zu geben, zur *photometrischen Bestimmung von Eisen*. Zu 25 ml, höchstens 300 μg Eisen enthaltender Lösung gibt man 1 ml 1%ige Variaminblaulösung und ergänzt die Flüssigkeit mit einem p_H 3 ergebenden Acetatpuffer (92,5 ml 0,1 n Essigsäure und 7,5 ml 0,1 n Natriumacetat) im Meßkolben auf 50 ml. Nach 5 min wird die Extinktion im PULFRICH-Photometer mit vorgesetztem Filter S 57 gemessen. Den Fehler, welche andere oxydierende Ionen verursachen, kann man in der Weise bestimmen, daß man bei einer zweiten Messung das Eisen mit Natriumcitrat komplex bindet und nun die restliche Färbung mißt. Die Differenz der beiden Messungen entspricht der Eisenmenge. J. PLANK.

Über das Mitfallen von Kupfer mit Eisenhydroxyd stellten I. L. TEODOROVIČ und B. V. RACHIMOVA[5] eingehende Versuche an. In Lösungen mit 9—27 mg Cu-Gehalt und 50 mg Fe-Gehalt in etwa 33 ml Volumen wurde das Eisen 2mal (mit NH_3) ausgefällt und im Filtrat der ersten Fällung das mitgefallene Cu amperometrisch in Gegenwart von Na-Acetat und NH_4NO_3 mit 0,025 m $K_4Fe(CN)_6$-Lösung ermittelt. — Es ergab sich, daß ein Zusatz von 0,5 g Glykokoll das Mitfallen des Cu beim Fällen des $Fe(OH)_3$ mit NH_3 weitgehend verhütet. Noch wirksamer ist ein Zusatz von 100 mg Äthylendiamin. Es bilden sich hierbei stabile Cu-Komplexverbindungen, die durch NH_3 nicht zersetzt werden. A. VON WILPERT.

Kobalt, Nickel. *Zum Kobaltnachweis neben Nickel im qualitativen Analysengang* empfehlen S. K. YASUDA und J. L. LAMBERT[6] die Blaufärbung mit Natriummonothiophosphat (Na_3PO_3S). In schwach alkalischer, natriumacetathaltiger Lösung tritt bei Anwesenheit eines Überschusses von Na_3PO_3S mit Co^{++} eine tiefblaue Färbung auf, mit Ni^{++} bildet sich eine grünweiße Fällung (die zur Erkennung von

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 481—488. Fürstl. Hohenzollernsche Hüttenverwaltung, Laucherthal/Hohenzollern.

[2] SCHWARZENBACH, G. u. J. HELLER: Helv. chim. Acta **34**, 576 (1951).

[3] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 311—316 (1954). [Ungarisch] (m. dtsch. Zus.fass.) Techn. Univ., Budapest.

[4] Vgl. L. ERDEY und A. BODOR: diese Z. **137**, 410 (1952/53).

[5] Ž. anal. Chim. **9**, 293—298 (1954) [Russisch]. Zentralasiat. (staatl.) Univ. Taschkent.

[6] J. Chem. Educat. **31**, 572—573 (1954). State College, Manhattan, Kansas.

wenig Co neben viel Ni abfiltriert wird), mit Fe^{+++} bildet sich eine dunkelbraune Fällung, mit Mn^{++}, Al^{+++} und Zn^{++} eine weiße Fällung, mit Cr^{+++} tritt keine Fällung, jedoch eine geringfügige Farbänderung der Lösung nach Blaugrün ein. Außer Nickel werden im üblichen Analysengang alle anderen Ionen der Schwefelammoniumgruppe vor dem Kobaltnachweis abgetrennt. Die *Reagensherstellung* geschieht folgendermaßen: 54,6 g Phosphortrichlorid werden mit 20,1 g gepulvertem Schwefel und mit 2 g wasserfreiem Aluminiumchlorid als Katalysator am Rückfluß erhitzt, anschließend wird destilliert und das zwischen 120—125° C übergehende $PSCl_3$ aufgefangen. 17,5 ml $PSCl_3$ werden mit 40 g NaOH 15 min auf 110—115° C am Rückfluß erhitzt. Nach dem Kühlen mit Eiswasser filtriert man die Salze ab, löst in wenig warmem Wasser und fällt das Na_3PO_3S durch Zugabe von 185 ml Methanol für 100 ml der wäßrigen Salzlösung. Diese Fällung wird wiederholt und das Na_3PO_3S wird entwässert (das wasserfreie Salz ist viel stabiler als das hydratisierte), indem man 1 Std in 200 ml wasserfreiem Methanol rührt.

Die komplexometrische Kobaltbestimmung von 50 mg Co oder weniger gelingt nach W. F. Harris und T. R. Sweet[1] mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,1% und besser, wenn man in saurer Lösung mit einem Überschuß von eingestellter Komplexon III-lösung versetzt, anschließend ammoniakalisch macht (p_H 10) und mit eingestellter Zinklösung unter Verwendung von Eriochromschwarz T als Indicator zurücktitriert.

Eine volumetrische Methode zur Kobaltbestimmung neben Nickel beschreiben W. F. Harris und T. R. Sweet[2]. Man bestimmt zunächst die Summe von Kobalt und Nickel *komplexometrisch* durch Versetzen der Lösung mit Komplexon III-lösung im Überschuß und Rücktitration des Komplexonüberschusses mit Zinklösung und Eriochromschwarz T als Indicator. In einem zweiten Teil der Lösung fällt man mit 1-Nitroso-2-naphthol, extrahiert den Kobaltkomplex mit Chloroform und bestimmt den Nickelgehalt der wäßrigen Phase wie eben durch Rücktitration eines zugesetzten Komplexonüberschusses mit Zinklösung. Die Genauigkeit der Bestimmung von 0—50 mg Kobalt neben 50—0 mg Nickel beträgt 0,1% und besser. Wegen der schlechten Löslichkeit des Kobaltkomplexes mit 1-Nitroso-2-naphthol in Säuren ist eine direkte Bestimmung des Kobalts im Niederschlag nicht möglich. — *Ausführung.* 50 ml der Untersuchungslösung werden mit eingestellter Komplexon III-lösung im Überschuß versetzt; mit Ammoniak bringt man auf p_H 10, fügt Indicatorlösung zu und titriert mit eingestellter Zinklösung auf Rotfärbung zurück. — Weitere 50 ml der Untersuchungslösung werden in einem 250 ml-Scheidetrichter mit 50 ml 10%iger Salzsäure und einem zweifachen Überschuß einer Lösung von 1 g 1-Nitroso-2-naphthol in 15 ml Eisessig (1 g 1-Nitroso-2-naphthol für 0,1 g Kobalt) versetzt. Jetzt wird 15 min geschüttelt, man setzt 5 ml Chloroform zu, schüttelt und wartet 5 min zur Phasentrennung. Nach Abtrennung der Chloroformphase wiederholt man die Extraktion noch zweimal mit je 5 ml Chloroform. Man filtriert, gibt 0,5 ml 30%iges H_2O_2 zum Filtrat und kocht 20 min lang. Nach dem Abkühlen neutralisiert man mit Ammoniak, fügt 3 ml konz. Ammoniak im Überschuß zu und verfährt zur komplexometrischen Titration wie oben.

K. Brodersen.

E. Trepka-Bloch[3] verwendet bei der *Nickelbestimmung mit Dimethylglyoxim* Mercaptoessigsäure (= Thioglykolsäure) als Komplexbildner, um Fremdmetalle in Lösung zu halten. Nickel kann auf diese Art neben Fe, Co, Cu, Ag, Pb, As und Bi

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1649—1651 (1954). Univ., Columbus, Ohio (USA).
[2] Analyt. Chemistry **26**, 1648—1649 (1954). Univ. Columbus, Ohio (USA).
[3] Chemist-Analyst **43**, 63—65 (1954). Chemicals Ltd., Cobalt, Ont. (Canada).

bestimmt werden vorausgesetzt, daß ein großer Überschuß von Dimethylglyoxim verwendet wird. — *Ausführung.* Bei der Bestimmung von Nickel in Kobaltkonzentraten (etwa 12% Co, 10% Fe, 5% Ni, 2% Cu, 33% As, 15% S, 15% SiO_2) löst man 0,2 g mit 10 ml Salpetersäure (1 : 1) und gibt etwas Flußsäure, Kaliumchlorat und 10 ml 70%ige Perchlorsäure zu. Man erhitzt, bis weiße Nebel entweichen, verdünnt mit 150 ml Wasser, gibt 5 ml konz. Salzsäure hinzu und erhitzt weiter, bis die Substanz zersetzt ist. In der heißen Lösung wird Eisen mit Natriumsulfit reduziert. Nach der Filtration (von SiO_2) versetzt man die Lösung mit 6 ml 95%iger Mercaptoessigsäure, 5 g Natriumsulfit, 330 ml Wasser und 20 ml konz. Ammoniak. Bei 60° C fügt man unter Rühren 50 ml einer Lösung von Na-dimethylglyoximat (3,33 g/100 ml) hinzu, läßt 20 min bei 45° C stehen, filtriert und wäscht mit heißem Wasser (90° C) aus. Der Niederschlag wird mit 100 ml Salzsäure (1 : 2) bei 90° C gelöst. Man zerstört in der Lösung mit 1 g $KClO_3$ die organische Substanz, kocht das Chlor weg, löst etwa 1 g Natriumcitrat in der Ni-Lösung, versetzt mit 5 ml 0,1%iger Silbernitratlösung, verdünnt auf 150 ml und macht mit Ammoniak (1 : 1) schwach alkalisch. Nach dem Abkühlen fügt man 5 ml 4%ige KJ-Lösung hinzu und titriert mit KCN-Lösung (45 g KOH + 77,5 g KCN in 9 Liter Wasser gelöst) bis die Trübung von AgJ gerade verschwindet. Man ermittelt den KCN-Verbrauch von 5 ml $AgNO_3$-Lösung und zieht den Wert vom Gesamtverbrauch ab. Der Faktor der KCN-Lösung wird gegen eine Nickelsalzlösung bekannten Gehalts nach dem gleichen Verfahren eingestellt. G. Denk.

Über die potentiometrische und konduktometrische Titration von Nickelsalzlösungen mit Lauge stellten F. Čůta, Z. Ksandr und M. Hejtmánek[1] Versuche an. Durch die Lauge wird zunächst die freie Säure neutralisiert; dann folgt die Titration der durch Hydrolyse frei gewordenen Säure. In $Ni(ClO_4)_2$- und $Ni(NO_3)_2$-Lösungen wird bei 90° C die gesamte Säure titriert, das Nickel geht quantitativ in $Ni(OH)_2$ über. Bei $NiCl_2$ ist der Laugeverbrauch um etwa 1% niedriger, bei $NiSO_4$ beträgt der Fehler infolge Bildung basischer Salze etwa bis 3%. Bei niedrigerer Temperatur wird die Umsetzung immer weniger vollständig, es bilden sich schwer lösliche basische Salze. H. Kurtenacker.

Zur Bestimmung von Nickel in Kobalt und seinen Verbindungen entfernt E. M. Goldstein[2] das Kobalt nach W. R. Schoeller[3] als Phosphat und fällt dann das Nickel mit Dimethylglyoxim. Um eine Oxydation des Kobalts zur dreiwertigen Stufe zu verhindern, welche als Ammin teilweise in Lösung ginge, wird Hydroxylamin zugesetzt. 0,02% Ni im Kobalt können noch exakt bestimmt werden. — *Ausführung.* Die Lösung mit etwa 1 g Co gibt man zu 200 ml einer Lösung, die erhalten wurde durch Auflösen von 20 g Dinatriumphosphat, 25 g Ammoniumchlorid und 2,5 g Hydroxylammoniumchlorid in 800 ml Wasser + 150 ml konz. Ammoniak. Entsteht dabei schon ein Niederschlag, so wird er mit konz. Ammoniak wieder in Lösung gebracht. Man kocht die Lösung 5 min, filtriert nach dem Abkühlen und wäscht mit schwach ammoniakalischem Wasser. Im klaren Filtrat, welches nur noch Spuren von Kobalt enthält, wird dann das Nickel mit Dimethylglyoxim gefällt und bestimmt. G. Denk.

J. Doležal und P. Hofmann[4] empfehlen zur *polarographischen Bestimmung von Nickel in Kobaltsalzen* die Anwendung einer Lösung, die Äthylendiamintartrat und

[1] Chem. Listy **48**, 1341—1345 (1954) [Tschechisch]. Chem.-techn. Hochsch. Prag.
[2] Chemist-Analyst **43**, 42—43 (1954). Metal Powder Chem. Works, Newark, N. J.
[3] Analyst (London) **69**, 8 (1944); vgl. diese Z. **128**, 351 (1948).
[4] Chem. Listy **48**, 1329—1334 (1954) [Tschechisch]; Coll. czechoslov. chem. Commun. **20**, 151—157 (1955) [Russisch]. Univ. Prag.

$K_4P_2O_7$ enthält[1]. Die Salze wirken als Trägerelektrolyte und gleichzeitig als komplexbildende Elektrolyte. Nickel-Ionen geben eine gut entwickelte Stufe mit dem Halbstufenpotential —1,04 V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode), welche von der Ni-Konzentration linear abhängig ist. Kobalt ist unter den angewandten Bedingungen polarographisch nicht wirksam, es stört die Ni-Bestimmung auch in sehr großem Überschuß (z. B. im Verhältnis 1 : 20000) nicht. Die günstigste Elektrolytzusammensetzung ist 1 m $K_4P_2O_7$ und 0,25 m Äthylendiamintartrat. Maxima sind mit Gelatine oder Fuchsin leicht zu unterdrücken. Das Verfahren kann auch zur Be- *Bestimmung von Kupfer und Eisen(III) in Kobaltsalzen* dienen, wobei man aber in 0,5 m Äthylendiamintartrat und 0,1 m $K_4P_2O_7$-Lösung arbeitet. Zink stört die Bestimmung von Cu, Fe und Ni nicht. — Die Verff. untersuchten auch andere in der Literatur zur *polarographischen Ni-Bestimmung* empfohlene Elektrolytlösungen. Rhodanid versagt bei großen Co-Konzentrationen (Ni : Co = 1 : 10000) auch ist die gleichzeitige Fe^{III}-Bestimmung in diesem Elektrolyten nicht möglich. In Pyridinlösung können Cu, Ni neben großen Mengen Co bestimmt werden, die gleichzeitige Fe^{III}-Bestimmung ist aber auch hier nicht möglich. Andere Elektrolyte bewährten sich gar nicht. — *Ni-Bestimmung in Co-Salzen.* Man löst das Co-Salz zu etwa molarer Konzentration und stellt auf etwa p_H 7 ein. 5 ml dieser Lösung versetzt man mit 10 ml 2 m $K_4P_2O_7$-, 2,5 ml 2 m-Äthylendiamintartrat- und 0,5 ml 0,01 m Fuchsinlösung und füllt im 20 ml-Meßkolben zur Marke auf. Wenn man nach der Methode der Standardzusätze arbeitet, setzt man im zweiten Meßkolben vor dem Auffüllen 0,5 ml 0,01 m $NiSO_4$-Lösung zu. Nach Durchleiten von Stickstoff polarographiert man bei —0,8 V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode) beginnend. Bei Serienanalysen ist es vorteilhafter, mit Hilfe von Eichkurven zu arbeiten. — *Bestimmung von Kupfer und Eisen(III) in Kobaltsalzen.* Man stellt wieder eine m-Lösung des zu untersuchenden Co-Salzes her und bringt mit KOH auf p_H 5—6. Von dieser Lösung versetzt man 5 ml im 20 ml-Meßkolben mit 5 ml 2 m Äthylendiamintartratlösung und 1 ml 2 m $Na_4P_2O_7$-Lösung und füllt zur Marke auf. Bei Anwendung der Methode der Standardzusätze bringt man in den zweiten Meßkolben 0,3 ml 0,01 m $CuSO_4$- und 0,3 ml 0,01 m $FeCl_3$-Lösung. Polarographiert wird von 0V angefangen. H. Kurtenacker.

Die Trennung von Kobalt und Nickel durch Ionenaustausch beschreiben G. E. Moore und K. A. Kraus[2]. In stark salzsaurer Lösung (3—9 m) wird Kobalt durch einen Anionenaustauscher gebunden, während Nickel frei bleibt. Die Adsorption des Kobalts beruht auf dem Vorhandensein von komplexen Chloro-Anionen in stark salzsaurer Lösung. Die Elutionskonstanten für Kobalt sind $E \approx 2{,}5$ in 2 m und $E \approx 0{,}02$ in 9 m Salzsäure. Es lassen sich 0,5 μg Kobalt in 9 m Salzsäure auf einer Säule mit Dowex 1 von 0,023 cm^2 Querschnitt als blaues Band feststellen. Wird 1 mg Dowex 1 mit 0,5 ml 9 m Salzsäure, in der 4 mg Nickelchlorid mit 0,13% Kobalt gelöst sind, gerührt, und wird dann die Suspension auf Filtrierpapier getropft, so bildet sich ein blauer Ring des Harzes, während die grüne Lösung in das Papier diffundiert. Die Versuche sind nicht in analytischer Hinsicht ausgewertet.

R. Klement.

Platinmetalle. I. K. Taimni und G. B. S. Salaria[3] fanden, daß man *alle Platinmetalle mit Ausnahme des Osmiums* sehr gut und rascher als bisher in *Form ihrer Sulfide* bestimmen kann, wenn man die *Lösungen der Sulfosalze* mit einem

[1] Vgl. J. Doležal und P. Hofmann, Chem. Listy 48, 1325 (1954); vgl. diese Z. 147, 70 (1955).

[2] J. Amer. chem. Soc. 74, 843—844 (1952). Nation. Lab., Oak Ridge, Tenn.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 11, 329—338 (1954). Univ. Allahabad (Indien).

Überschuß an Essigsäure in Gegenwart von viel Ammoniumacetat behandelt[1]. Die so erhaltenen Sulfidniederschläge sind leicht zu filtrieren und auszuwaschen und besitzen nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator definierte Zusammensetzungen. Die Analysenergebnisse sind sehr gut reproduzierbar und genau. Für Osmium gibt das Verfahren zu niedrige Werte. *Ausführung.* Man macht die zu untersuchende Lösung mit Natronlauge schwach alkalisch und versetzt mit einem großen Überschuß an 2n Natriumsulfidlösung. Hierauf säuert man die klare Lösung mit einem großen Überschuß an Essigsäure an, fügt 5—10 g Ammoniumacetat zu, kocht 1—2 min, kühlt und erhitzt nochmals zum Sieden. Der Niederschlag setzt sich beim Abkühlen in Eiswasser gut ab. Man filtriert durch einen Filtertiegel G 4 unter sehr schwachem Saugen, wäscht zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther, saugt 5 min lang Luft durch, trocknet $^1/_2$ Std im Vacuumexsiccator und wägt. Die Niederschläge der einzelnen Platinmetalle haben folgende Zusammensetzungen: $PtS_2 \cdot 5H_2O$ (Umrechnungsfaktor 0,5588); $Ir_2S_3 \cdot 10H_2O$ (0,5830); $Rh_2S_3 \cdot 3H_2O$ (0,5225); $Ru_2S_3 \cdot 2H_2O$ (0,6064); $PdS \cdot 2H_2O$ (0,6108). Platinsulfid kann auch bei 130—135° C getrocknet werden und entspricht dann der Formel $PtS_2 \cdot 2H_2O$ (0,6610). Iridiumsulfid behält die Zusammensetzung $Ir_2S_3 \cdot 10H_2O$ beim Erhitzen auf 85° C bei.

Palladium. J. G. Fraser und F. E. Beamish[2] dehnten ihre Untersuchungen über das Verhalten der Platinmetalle bei dem *Probierverfahren*[3] (dokimastischen Verfahren) auf Palladium aus. Geprüft wurden die Verteilung und die Verluste an Palladium in den verschiedenen Phasen der Probieranalyse. Die Versuche ergaben, daß sich bei der Palladiumbestimmung geringere Verluste als bei allen anderen Platinmetallen durch Übergang in die Schlacke ergeben. In sauren Schmelzflüssen wird das Palladium nahezu vollständig wiedergefunden bei nur einmaliger neuer Schmelzprobe der Schlacke. Für palladiumreiche Proben eignet sich am besten der Monoboratschmelzfluß. Für reguläre Erze ist basische Schmelze mit überschüssiger Bleiglätte notwendig. Die Sammlung durch Blei ist gut, ausgenommen den Fall, daß die Schlacke viel Nickel enthält. Bei der Cupellation sind die Palladiumverluste unbedeutend, zum Unterschied von den Verhältnissen bei den anderen Platinmetallen. Dies hängt damit zusammen, daß Pd sich sowohl mit Blei als auch mit Silber leicht legiert. H. Kurtenacker.

Über die photometrische Palladiumbestimmung mit Thioharnstoff stellt W. Nielsch[4] einige Versuche an. Je 5 ml einer $PdCl_2$-Lösung mit 100 μg Pd ml wurden in 50 ml-Meßkolben mit 1—8 g Thioharnstoff versetzt, zur Marke aufgefüllt und gegen einen entsprechenden Blindansatz bei 360—380 mμ in 10 mm-Küvetten gemessen. Der Einfluß der Thioharnstoffmenge auf das Meßergebnis ist gering und es wurden deshalb für die weiteren Versuche 5 g Thioharnstoff verwendet. Ähnlich wurde der Einfluß der Salzsäure von 5—20% überprüft. Auch dieser ist verhältnismäßig gering, so daß als mittlere Konzentration 10% verwendet wurde. Für die Aufstellung der Eichkurven wurden 2 Meßbereiche gewählt, nämlich 200—1200 μg und 40—200 μg Pd. Wechselnde Mengen der Palladiumtestlösung wurden im 50 ml-

[1] Bestimmungsmethoden für andere Metalle auf ähnliche Art, vgl. I. K. Taimni und R. P. Agarwal, Anal. chim. Acta **9**, 121, 203 (1953); **10**, 312 (1954); vgl. diese Z. **143**, 293, 294 (1954).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1474—1477 (1954). Univ. Toronto, Ontario (Canada).

[3] Beamish, F. E., u. Mitarb.: Analyt. Chemistry **20**, 831 (1948); **22**, 451 (1950); **24**, 840, 1569 (1952); **26**, 495 (1954); vgl. diese Z. **139**, 441 (1953); **143**, 62 (1954).

[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 532—538. Fürstl. Hohenzollernsche Hüttenverwaltung, Laucherthal/Hohenzollern.

Meßkolben mit 16,5 ml konz. Salzsäure und 5 g Thioharnstoff versetzt, die Lösungen wurden mit Wasser zur Marke aufgefüllt und gegen einen entsprechenden Blindansatz wie angegeben gemessen. Die Kurve für den großen Meßbereich erfüllt das LAMBERT-BEERsche Gesetz, während für den niederen Bereich bei Messung in 50 mm-Schichtdicke eine geringe Abweichung vorhanden ist und deshalb vorteilhafter mit einer Eichkurve gearbeitet wird. Ferner wurde festgestellt, daß der gelbgefärbte Palladium-Thioharnstoffkomplex bis zu 15 Std konstant bleibt. Angaben über die Bestimmungen von Palladium in Legierungen und über den Einfluß von Begleitelementen werden nicht gemacht. H. POHL.

Die spektrographische Analyse von Platin-Rhodiumlegierungen führten Á. BARDÓCZ und F. VARSÁNYI[1] mangels entsprechender Vergleichsproben durch Anregung in Lösung aus. Die Anregung der Lösung mit der von ihnen ausgearbeiteten Drehstabelektroden-Methode in elektronisch gesteuertem, kondensiertem Funken von 1000 V Spannung, 4 μF Kapazität, 20 mH Selbstinduktion. Die Drehstabelektroden-Methode besteht darin, daß auf einer langsam rotierenden Achse 4 Kohlenelektroden radial befestigt sind und jede in unterster Stellung die Versuchslösung berührt und beim Weiterdrehen, sich der Gegenelektrode nähernd die Entladung erfolgt. Die Vergleichslösungen wurden aus spektralreinem Platin und Rhodium bereitet. Als Linienpaare wurden Rh 3434,89 Pt 3408,13 und Rd 3396,85/ Pt 3408,13 verwendet. In dieser Weise wurden bis 25 Atomprozente Rhodium enthaltende Lösungen mit einer Genauigkeit von $\pm$ 2,8%, bei einer Reproduzierbarkeit von $\pm$ 1,8% auf den Rhodiumgehalt bezogen, analysiert. J. PLANK.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Eine Apparatur zur Veraschung auf nassem Wege, mit der die Reaktionszeit etwa auf den fünften Teil herabgesetzt werden kann, beschreibt J. PIEN[2]. — *Arbeitsweise.* Je 10 g der organischen Substanz werden im Rundkolben mit 20 ml Schwefelsäure und 50 ml Salpetersäure zum Sieden erhitzt. Der Dampf steigt durch ein seitliches Rohr, ähnlich einem Soxhlet, in den Rückflußkühler, von wo das Kondensat in ein zylindrisches Gefäß tropft, welches durch einen, zunächst geschlossenen Hahn mit dem Zersetzungskolben verbunden ist. Wenn sich nitrose Gase entwickeln, läßt man durch einen seitlichen Ansatz, der ebenfalls durch einen Hahn mit dem Kolben verbunden ist, langsam Salpetersäure bis zur völligen Entfärbung zutropfen. Tritt bei weiterem Kochen wieder Färbung auf, so gibt man abermals Salpetersäure zu, so oft, bis die Lösung farblos bleibt. Dann läßt man das angesammelte Destillat, welches die flüchtigen Bestandteile enthält, in den Kolben zurückfließen. Entsteht dabei wieder eine Braunfärbung, wird weiter Salpetersäure zugetropft. Nach einiger Zeit läßt man das 2. und evtl. ein 3. Destillat zurückfließen. Bleibt die Lösung farblos, oder ist sie nur schwach gelb, so ist die Zersetzung beendet. (Zeichnung im Original). G. DENK.

Kohlenstoff, Wasserstoff. *Für die Absorptionsröhrchen nach* PREGL empfehlen K. HOZUMI und K. IMAEDA[3] nach eingehenden Versuchen die in Abb. 1 (S. 148) wieder-

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 292—296 (1954). [Ungarisch] (m. dtsch. Zus.fass.) Zentralforsch.-Inst. Physik, Budapest.

[2] Ann. Falsificat. Fraudes **47**, 266—272 (1954).

[3] J. pharmac. Soc. Japan **74**, 565—569, 570—573, 574—576 (1954). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.). Univ. Kyoto.

gegebene vereinfachte Form, bei der verschiedene Fehlerquellen der Originalform vermieden werden. Eine Füllung beträgt 1,2 g Anhydron bzw. 1,1 g Natronasbest oder NaOH-Körner. Die Füllungen reichen für 40 Analysen.

H. KURTENACKER.

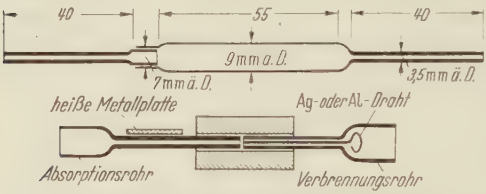


Abb. 1. Absorptionsröhrchen nach HOZUMI und IMAEDA.

Bei der Kohlenstoffbestimmung in organischen Substanzen nach der Methode von VAN SLYKE-FOLCH[1] führen MICHAELIS und Mitarbeiter[2] die „nasse Verbrennung" in einer verschlossenen Schraubflasche aus. N. BAKER, H. FEINBERG und R. HILL[3] gestalten das Verfahren durch Verwendung einer kleineren Schraubflasche zu einem Mikroverfahren aus. Die Modifikation ist besonders zur Untersuchung ^{14}C-haltiger Substanzen bestimmt. Die Schraubflasche hat ein Fassungsvermögen von etwa 10 ml und ist mit einer metallischen Schraubkappe, die ein etwa 0,15 mm starkes Gummiplättchen als Verschluß nach oben besitzt, verschließbar. Man versetzt die Probe mit 5 ml der VAN SLYKE-FOLCH-Verbrennungsmischung[1], setzt in einem Gläschen vorsichtig etwas 3 n Natronlauge ein, verschließt sofort, erhitzt 30 min auf etwa 120° C im Autoklaven, läßt erkalten und bestimmt nun in der gegebenfalls eingetrockneten Natronlauge acidimetrisch das absorbierte CO_2. In jedem Falle ist ein Blindwert herzustellen und in Rechnung zu nehmen.

J. KATZ, S. ABRAHAM und N. BAKER[4] verwenden *zur Mikrokohlenstoffbestimmung in wasserlöslichen organischen Substanzen nach einem Diffusionsverfahren* die Oxydation mit Persulfat nach O. L. OSBURN und L. H. WERKMAN[5]. Das Verbrennungs-Diffusionsgefäß besteht aus einem 50 ml Enghals-Erlenmeyer-Kolben, auf dessen Boden in der Mitte ein 3 cm hohes Röhrchen von 12 mm ⌀ befestigt ist. Dieses Röhrchen dient zur Aufnahme der Natronlauge zur CO_2-Absorption. Man gibt 500 bis 600 mg Kaliumpersulfat, die Probe (deren C-Gehalt 10—80 mg $BaCO_3$ entsprechen sollte) und soviel Wasser, daß ein Volumen von 5—15 ml entsteht, in den Kolben. Dabei darf in das Röhrchen keine Substanz oder Flüssigkeit kommen. Man säuert mit etwas Schwefelsäure an, um etwa vorhandenes CO_2 zu entfernen, fügt 1 ml 4%ige Silbernitratlösung als Katalysator zu, gibt ein abgemessenes Volumen einer eingestellten Natronlauge in das Röhrchen, verschließt mit einer Serumflaschen-Gummikappe, evakuiert durch eine durch die Gummikappe gesteckte Injektionskanüle, hält im Wasserbad 15—20 min lang bei langsam von 40—70° C steigenden Temperaturen, erhitzt 10 min lang auf 75° C, bis die schwarze Lösung wieder klar geworden ist, kühlt ab und hebert vorsichtig quantitativ die Absorptionsflüssigkeit aus dem mittleren Röhrchen. Der CO_2-Gehalt der Absorptionslauge wird nun in üblicher Weise nach Fällung als $BaCO_3$ acidimetrisch bestimmt. — Diese Methode ist auch für flüchtige Substanzen verwendbar. Die Autoren erzielten gute Ergebnisse bei folgenden mit ^{14}C markierten Verbindungen: Lactat, Acetat, Äthylacetoacetat Aceton, Glycerin, Zuckern usw. Für wasserunlösliche Substanzen ist die Methode nicht anwendbar.

K. BRODERSEN.

[1] SLYKE, D. D. VAN, and J. J. FOLCH: J. biol. Chemistry **136**, 509 (1940).

[2] MICHAELIS, G. D., S. MARGEN, G. LIEBERT and L. W. KINSELL: J. Clin. Invest. **30**, 1483 (1951).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 1504—1506 (1954). Veterans Administr. Hospital, Cleveland, Ohio, und Univ. Berkeley, Calif. (USA).

[4] Analyt. Chemistry **26**, 1503—1504 (1954). Univ. Berkeley, Calif. (USA).

[5] Ind. Engng Chem., anal. Edit. **4**, 4421 (1932).

Durch die volumetrische Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff bei der Mikroverbrennungsanalyse umgeht man nach A. JOHANSSON[1] die Fehlerquellen, die mit dem Auswägen der CO_2- und H_2O-Absorptionsgefäße verbunden sind. Die vom Verf. ausgearbeitete Methode beschränkt sich nur auf das Einwägen auf der Mikrowaage. Das bei der Verbrennung entstehende Wasser wird in einem Methanol-Pyridingemisch absorbiert und nach K. FISCHER titriert. Das Kohlendioxyd absorbiert man in einer wäßrigen Natriumhydroxyd-Bariumchloridlösung, überführt

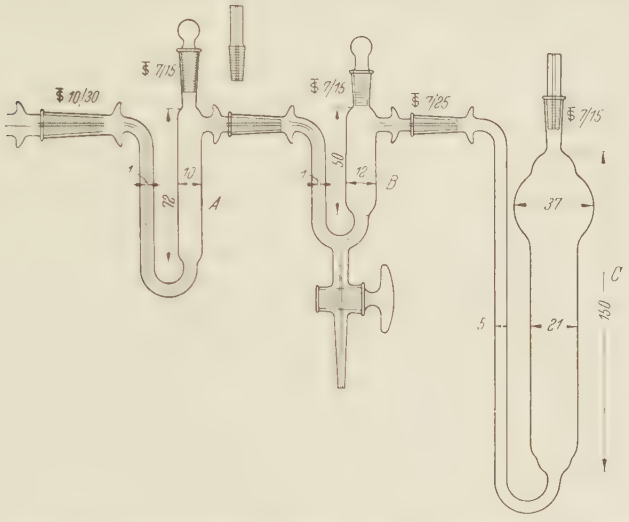


Abb. 2. Absorptionsrohre zur volumetrischen C- und H-Bestimmung nach JOHANSSON.

den Bariumcarbonatniederschlag in das Jodat und bestimmt dieses jodometrisch [$C \rightarrow CO_2 \rightarrow BaCO_3 \rightarrow Ba(JO_3)_2 \rightarrow 6\,J_2$]. — *Ausführung.* Die Verbrennung erfolgt in einer üblichen Apparatur. Die Absorptionsröhren sind in Abb. 2 wiedergegeben. Die Absorptionsröhren und den etwa 2 ml Wasser enthaltenden Wäscher schließt man an das bereits erhitzte Verbrennungsrohr an und läßt Sauerstoff mit 10 ml/min durchströmen. In das erste Absorptionsrohr *A* gibt man 1 ml eines möglichst wasserfreien Gemisches aus gleichen Teilen Methanol und Pyridin. Man versieht das Rohr mit dem Capillarstopfen und fügt K. FISCHER-Reagens mit Hilfe einer Injektionsspritze mit Pt-Nadel zu, bis die Färbung gerade nach Braun umschlägt. Rohr *B* enthält 2 ml Wasser, um Methanoldämpfe zu absorbieren. Nun bringt man die Einwaage (3—4 mg) in das Rohr, durch das Sauerstoff 1 min durchgeleitet wird. Man verschließt die ersten beiden Absorptionsrohre (*A* und *B*) mit Schliffstopfen und führt in das Rohr *C* 25 ml einer Lösung ein, die 0,2 n an Natriumhydroxyd und 0,05 m an Bariumchlorid ist. Man verschließt hierauf mit dem Capillarstopfen und führt die Verbrennung durch. Nach Beendung fügt man dem Rohr *C* 10 ml 0,2 n Ammoniumchloridlösung zu, vermischt den Inhalt durch 2 min langes Durchströmen von Sauerstoff und löst *C* und den Wäscher ab. Den Stopfen des Wasserabsorptionsrohres ersetzt man durch den Capillarstopfen und titriert das Wasser mittels Mikrometerspritze. Zum Umrühren während der Titration läßt man Sauerstoff durchströmen. Den Niederschlag in *C* filtriert man durch einen Glastrichter mit Sinterplatte, wäscht mit 50 Vol%igem Äthanol, löst den Nieder-

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1183—1185 (1954). Roy. Inst. Techn., Stockholm (Schwed.).

schlag dann in 5 ml 0,5 n Salzsäure und wäscht mit nicht mehr als 10 ml Wasser nach. Zur Lösung fügt man 10 ml 0,17 m Jodsäure, saugt den Jodatniederschlag nach 3 min ab und wäscht 5mal mit je 5 ml 96 Vol%igem Äthanol. Nach dem Absaugen der Waschflüssigkeit schwemmt man in 2 ml 96 Vol%igem Äthanol auf, versetzt mit 20 ml 10%iger Kaliumjodidlösung und 5 ml 2 n Salzsäure und titriert mit 0,1 n Thiosulfatlösung und Stärke als Indicator. Bei Berechnung des Kohlenstoffgehalts ist eine Korrektur für die mitgefällte Jodsäure im Bariumjodatniederschlag anzubringen, die gesondert bestimmt wird. Die Werte ergeben Standardabweichungen von 0,08%. H. Freytag.

C. K. Cross und G. F. Wright[1] empfehlen bei der *Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in stickstoffhaltigen organischen Substanzen* die Anwendung von *Trihydroxylammoniumphosphat* zur Zersetzung der während der Verbrennung entstandenen Stickoxyde. Das Salz übertrifft die üblichen Absorptionsmittel (PbO_2, MnO_2) an Wirksamkeit, besonders wenn Substanzen mit hohem Stickstoffgehalt (20—50%) verbrannt werden. Amidosulfonsäure erwies sich als weniger günstig. Das Trihydroxylammoniumphosphat (hergestellt nach V. Kohlschütter und K. A. Hofmann[2]) wird, mit Asbest im Verhältnis 10:1 gemischt, in ein *U*-Röhrchen (Abb. 3) gefüllt; an die Gasaustrittseite kommt darüber eine 1 cm-Schicht Anhydron. Eine Füllung von etwa 2,75 g Hydroxylaminsalz reicht für 250—260 Verbrennungen hochstickstoffhaltiger Substanzen. Das Röhrchen wird in dem Verbrennungsapparat zwischen die Absorptionsröhren für Wasser und Kohlendioxyd geschaltet. Die Verbrennung erfolgt in der üblichen Art. (Die Verff. verwenden die Arbeitsweise nach A. Friedrich[3].) Der Sauerstoffstrom soll die Geschwindigkeit von 4 ml/min besitzen, die Einwaage der Substanz soll 1—4 mg betragen. Bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten und höheren Einwaagen müßte eine längere Schicht Hydroxylaminphosphat verwendet werden. H. Kurtenacker.

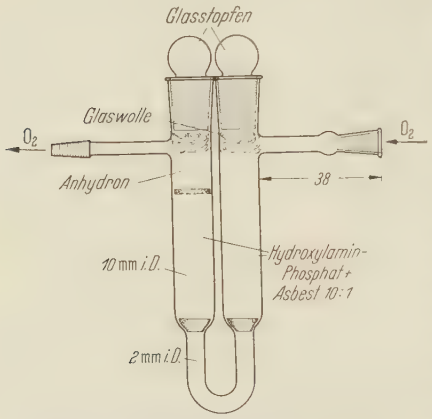


Abb. 3. Absorptionsrohr für Stickoxyde nach Cross und Wright.

Eine Schnellmethode zur gleichzeitigen Mikrobestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Phosphor in phosphororganischen Verbindungen beschreiben M. O. Koršun, E. A. Terenteva und V. A. Klimova[4]. Die Bestimmung von C, H, O und N erfolgt im wesentlichen nach der Dennstedt-Methode. Für die gleichzeitige Ermittlung des Phosphatgehaltes wird die Substanz (6—8 mg) vor der Verbrennung im Quarzrohr (900° C) mit einer abgewogenen Menge Bimssteinpulver (Korngröße 1 mm) überschüttet, und der Phosphatgehalt (P_2O_5) nach der Verbrennung im Sauerstoffstrom

[1] Analyt. Chemistry **26**, 886—890 (1954). Univ. Toronto, Ontario (Canada).

[2] Liebigs Ann. Chem. **307**, 314 (1899).

[3] Friedrich, A.: Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, F. Deuticke, Leipzig und Wien 1933; Friedrich, A.: Mikrochemie **10**, 329 (1932); **19**, 23 (1935); vgl. diese Z. **110**, 292 (1937).

[4] Ž anal chim. **9**, 275—281 (1954). [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau.

(30—35 ml/min) aus der Gewichtszunahme des Bimssteinpulvers durch nachstehende Formel berechnet: $\%\,P = (a \cdot f\,S) \cdot 100$, wobei a = Gewichtszunahme (P_2O_5), f = Umrechnungsfaktor ($2\,P : P_2O_5 = 0{,}4364$) und S = Einwaage ist. — Die Methode zeichnet sich durch ihre Schnelligkeit (1,5 Std) aus. Sie hat den Vorteil, daß der Phosphorgehalt in derselben Probe neben C, H, O und N bestimmt werden kann. Die Abweichung von den theoretischen Werten beträgt maximal 0,3%. Martha Wildau.

Stickstoff. *Die Durchführung des Stickstoffnachweises nach dem Prinzip von* Lassaigne wurde von G. Kainz und F. Schöller[1] in verschiedener Hinsicht verbessert. Der Aufschluß erfolgt mit metallischem Kalium im geschlossenen Röhrchen derart, daß das Kalium erst dann zur Substanz gelangt, wenn es auf 600—700° C erhitzt ist. Bei Substanzen, die an einem C-Atom zwei oder mehrere Stickstoffatome besitzen, setzt man Glucose zu, die mit Kalium Kaliumcarbid gibt, das auch mit dem Stickstoff Harnstoff, Hydrazin-, Azidverbindungen, ebenso mit anorganischen Stickstoffverbindungen (Nitraten, Nitriten, Ammoniumsalzen usw.) Cyanid liefert. Für den Cyanidnachweis verwenden die Verff. die Benzidinblaureaktion nach F. Feigl[2]. In dieser modifizierten Form kann die Lassaignesche Probe zum N-Nachweis in den meisten organischen und anorganischen Verbindungen dienen, ausgenommen in solchen, die schon bei niedriger Temperatur quantitativ Stickstoff abspalten, z. B. in aliphatischen Azoverbindungen. Bei aromatischen Diazoniumsalzen gehen 5—10% des Stickstoffgehaltes in Cyanid über. Im allgemeinen genügen 50 μg Substanz mit 1% Stickstoffgehalt zur sicheren Durchführung der Probe. — *Arbeitsvorschrift.* Man bringt auf den Boden eines Aufschlußröhrchens (70 mm Länge, 6 mm ⌀) 50 μg Probe und in den oben angeführten Fällen noch 1—2 mg Glucose. Dann reinigt man ein Stückchen Kalium (3 · 3 · 7 mm) mit Alkohol-Petroläther, um stickstoffhaltige Verunreinigungen zu entfernen, läßt es in das Röhrchen gleiten, schmelzt dieses zu, erhitzt das Kalium in dem horizontal gehaltenen Röhrchen bis zum Auftreten grüner Dämpfe und läßt das heiße Metall dann unter Schräghaltung des Röhrchens zur Substanz fließen. Nach dem Erkalten bricht man die Spitze des Röhrchens ab, schneidet es oberhalb der Kaliumzone entzwei und bringt den mit Kalium bedeckten Glasteil (der nach Anritzen in 2 Teile gebrochen wird) in ein 25 ml-Erlenmeyer-Kölbchen, das mit einem doppelt durchbohrten Korkstopfen verschlossen wird, der einen Trichter und ein Absaugrohr trägt. Man läßt unter schwachem Saugen 2 ml Wasser durch den Trichter zufließen. Die erhaltene Lösung bringt man in ein Kugelrohr (30 mm Kugel-⌀, 100 mm langes Ansatzrohr), neutralisiert mit 10%iger Essigsäure (Phenolphthalein), gibt noch 1 ml im Überschuß zu und bei schwefelhaltigen Substanzen 0,5 ml 5%ige $CdSO_4$-Lösung. Nach Einbringen einer Glaskugel preßt man das mit 0,3%iger Kupferacetatlösung befeuchtete Benzidinpapier gegen die Ansatzöffnung und erhitzt langsam. Ein blauer Fleck zeigt Cyanid an. Wasserdampf stört und darf daher nicht an das Reagenspapier gelangen. H. Freytag.

Für die Bestimmung von Stickstoff in biologischem Material empfiehlt J. R. Polley[3] einen modifizierten Kjeldahl-Aufschluß mit anschließender colorimetrischer Bestimmung des entstandenen Ammoniaks. Das Verfahren liefert auf etwa 2% reproduzierbare Werte. In fast allen untersuchten Aminosäuren wird der Stickstoff quantitativ in NH_3 übergeführt, nur in Tryptophan und Histidin (die heterocyclischen Stickstoff enthalten) sind die Ausbeuten bis zu 6% zu niedrig. In

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 327—336. Univ. Wien.

[2] Feigl, F.: Qualitative Analysis by Spot-Tests. 3. Aufl., S. 316, New York 1947.

[3] Analyt. Chemistry **26**, 1523—1524 (1954). Dept. of National Health and Welfare, Ottawa (Canada).

Proteinen scheinen 10% oder weniger Stickstoff heterocyclisch gebunden zu sein. — *Ausführung.* In Reagensgläser aus Borsilicatglas (25 × 200 mm) mit einer Kalibrierung bei 15 ml werden nacheinander 1 ml dest. Wasser, 0,2 ml der Probe, 0,5 g Kaliumsulfat, 0,5 ml Quecksilbersulfatlösung (10 g Quecksilberoxyd gelöst in 100 ml 12 Vol%iger Schwefelsäure) und 1,5 ml konz. Schwefelsäure gebracht. Man hält 30 min im schwachen Sieden und spült nach dem Abkühlen die Wandungen mit 5 ml Wasser ab. Zur Abscheidung des Quecksilbers wird mit 0,2 ml Zinkstaub 2 –3 min vorsichtig erhitzt. Hierauf fügt man 7,5 ml 5n Natronlauge unter beständigem Schütteln hinzu, kühlt auf Raumtemperatur und füllt mit Wasser auf 15 ml auf. Zur colorimetrischen Bestimmung versetzt man 0,5 ml der Lösung mit 10 ml dest. Wasser, kühlt 5 min in Eiswasser, setzt 1,5 ml Nesslers Reagens zu und mißt nach 15 min langem Stehen in Eiswasser bei 450 mμ. Der Stickstoffgehalt wird aus einer Eichkurve abgelesen. Ergibt die Bestimmung mehr als 750 mg-% Stickstoff, so wiederholt man sie mit der 1:1 verdünnten Aufschlußlösung und vergleicht mit einer ebenso hergestellten Eichkurve. Liegen weniger als 100 mg-% Stickstoff vor, so werden zu 1,5 ml der Aufschlußlösung 1,5 ml 1 n Natronlauge zugesetzt. Auch hier ist eine besondere Eichkurve notwendig.

Th. Breyhan.

Zur Bestimmung von geringen Mengen Ammoniakstickstoff empfehlen B. Lubochinsky und J.-P. Zalta[1] eine einfache Methode, die besonders für Serienbestimmungen sehr geeignet erscheint. Sie beruht auf der Messung der nach Zusatz von Phenol und Hypochlorit unter Verwendung von Nitroprussidnatrium als Katalysator erhaltenen Farbe. — *Arbeitsweise.* Ein aliquoter Teil einer nach Mineralisation mit Schwefelsäure unter Zusatz von Perhydrol erhaltenen Versuchslösung, die 0,5—10 μg Ammoniakstickstoff enthalten sollte, wird in einem 20 ml-Meßkölbchen mit einer 0,2 –0,5 n Natronlauge gegen Methylrot als Indicator neutralisiert. Dann fügt man 2 ml Natriumphenolatlösung (2,5 g Natriumhydroxyd und 5 g dest. Phenol werden zu 100 ml aufgefüllt), 2 ml 0,1 m Phosphatpuffer von p_H 12, 2 ml 0,05%ige Nitroprussidnatriumlösung und 0,5 ml 1:5 verdünnte 20grädige Natriumhypochloritlösung zu, schüttelt um und ergänzt mit dest. Wasser zu 20 ml. Man mißt die Intensität der blauen Farbe nach $^1/_2$ Std bei 610 mμ. Als Vergleichslösung dient eine $(NH_4)_2SO_4$-Lösung, die 5 μg Stickstoff in 1 ml enthält. Die Resultate sind auf 2% genau.

Doris Heiligmann.

F. E. Crane jr. und R. M. Fuoss[2] führen zur *Bestimmung des Stickstoffes in Pyridiniumsalzen* eine Vorbehandlung mit Alkaliperoxyd durch, wodurch die restlose Zersetzung der mit den üblichen Methoden nur schwer aufschließbaren Verbindungen dieser Stoffklasse gewährleistet wird. Die 2—6 mg N enthaltende Einwaage wird in einen 100 ml-Kjeldahl-Kolben gebracht, in den anschließend ein Glasröhrchen mit 2—3 g analysenreinem Natriumperoxyd eingeführt wird. Durch vorsichtiges Einbringen von 10 ml Wasser wird die Substanz gelöst oder benetzt, ohne daß das Peroxyd mit dem Wasser in Berührung kommt. Nach dem Zusammenbau der Destillationsvorrichtung, Anschluß des Dampfentwicklers und Vorlegen einer gemessenen Menge 0,025 n Schwefelsäure werden durch einen Ansatzstutzen nochmals 20 ml Wasser in den Kolben gebracht und durch Umschwenken das Peroxyd gelöst. Die während 20 min unter häufigem Umschwenken reagierende Mischung wird nun langsam auf 80° C angewärmt und dann durch Einleiten von Wasserdampf das entstandene Ammoniak in die Vorlage destilliert.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **36**, 1363—1366 (1954). Inst. de Biologie Phys.-Chim. u. C. N. R. S., Paris.

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1651—1652 (1954). College for Women, New Brunswick, N. J., und Yale Univ., New Haven, Conn. (USA).

Nachdem der Kjeldahl-Kolben abgekühlt ist, wird sein Inhalt vorsichtig mit konz. Schwefelsäure neutralisiert, weitere 7—12 ml Schwefelsäure werden zugegeben und das Wasser wird mit einem Mikrobrenner abdestilliert. Schließlich wird der Kolben nach Zusatz von 5—10 mg einer Mischung von HgO und SeO_2 (1+3) mindestens 1 Std (häufig sind 2—3 Std nötig) auf 300—350° C erhitzt, während inzwischen die in der Vorlage befindliche 0,025 n Schwefelsäure auf 40—50 ml eingeengt wird. Zuletzt wird nach der bekannten Methode das neuentstandene Ammoniak übergetrieben und durch Rücktitration der Säure der Gesamtgehalt an Stickstoff ermittelt. Der Fehler beträgt ±3%. K. Söllner.

Für die gleichzeitige Bestimmung von Phosphor und Stickstoff in biologischem Material (z. B. in Schimmelpilzen) empfehlen S. P. Damle und P. S. Krishnan[1] die Behandlung der Probe mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd. Dabei wird der gesamte Stickstoff in Ammoniumsulfat übergeführt. Das Verfahren gibt auf etwa ±1,5% reproduzierbare, mit dem üblichen Kjeldahl-Aufschluß übereinstimmende Resultate. — *Ausführung.* 250—500 mg Probe werden im 50 ml-Kjeldahl-Kolben mit 4—6 ml konz. Schwefelsäure zuerst vorsichtig bis zur Auflösung des festen Materials, dann stark bis zum beginnenden Rauchen erhitzt. Man läßt 15—30 sec abkühlen und fügt längs der Glaswand 2—4 Tropfen Perhydrol zu. Das Erhitzen wird fortgesetzt und alle 15 min erfolgt neuer H_2O_2-Zusatz, bis die Lösung vollkommen farblos ist. Man braucht im ganzen nicht mehr als 20 Tropfen Perhydrol. Das Erhitzen wird noch 30 min fortgesetzt. Hierauf läßt man abkühlen, verdünnt mit Wasser, kocht auf, um etwa entstandenes Pyrophosphat in Orthophosphat überzuführen, füllt auf 50 ml auf und bestimmt in aliquoten Teilen der Lösung Phosphat und Ammoniak wie üblich. Der Aufschluß braucht etwa 6 Std, während für den Kjeldahl-Aufschluß mit Katalysator 2—4 Std mehr notwendig sind. H. Kurtenacker.

Die Mikrobestimmung von Silicium oder von Phosphor in einem Arbeitsgang mit der Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff *in organischen Verbindungen* gelingt nach einem von V. A. Klimova, M. O. Koršun und E. G. Bereznickaja[2] beschriebenen Verfahren. Durch Zusatz eines Katalysators aus Chromoxyd auf Asbest bei der Verbrennung wird einerseits die Bildung von Siliciumcarbid verhindert, andrerseits wird das entstandene fein verteilte Siliciumdioxyd mechanisch festgehalten, bzw. bei phosphorhaltigen Substanzen das Phosphorpentoxyd — wahrscheinlich durch chemische Bindung — im Asbest zurückgehalten. — *Arbeitsweise.* 3—4 mg Substanz werden in einem durch Schliffstopfen verschließbaren Quarzgläschen (75—80 mm lang, innerer Durchmesser 5,5—6,5 mm) eingewogen. Hierauf füllt man ¼ des freien Raumes innerhalb des Wägegläschens mit 50 bis 200 mg Katalysator, der die Form von lockeren Flocken hat, und wägt wieder. Das so beschickte Gläschen bringt man in das Verbrennungsrohr. Zu Beginn der Verbrennung erhitzt man zuerst den mit Katalysator gefüllten Teil das Wägegläschens, ehe die Substanz zu verdampfen beginnt. Im übrigen wird die Verbrennung nach der in einer früheren Veröffentlichung beschriebenen Schnellmethode[3] zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff durchgeführt. Nach der Verbrennung wägt man das erkaltete Wägegläschen zurück und berechnet aus der Gewichtszunahme des Katalysators die Silicium- bzw. Phosphormenge, die in der Einwaage

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 225—228 (1954). National Chem. Labor., Poona (Indien).

[2] Dokl. Akad. Nauk SSSR. (N. S.) **96**, 81—83, 287—288 (1954) [Russisch]. Inst. org. Chem. „N. D. Zelinskij", Akad. Wiss., SSSR.

[3] Koršun, M. O., u. V. A. Klimova: Ž. anal. Chim. **2**, 274 (1947).

vorhanden war. Nach den angegebenen 13 Beleganalysen ist die Genauigkeit der C-, H- und P-Werte die übliche (± 0,3%); von den 7 Si-Werten weicht nur ein einziger etwas stärker (1%) von der Theorie ab. W. Antoni.

Die mitunter hohen Blindwerte bei der Sauerstoffbestimmung nach Unterzaucher, die auch bei sorgfältiger Arbeit auftreten, sind nach A. F. Colson[1] auf die an der Kohlefüllung und an der inneren Oberfläche des Verbrennungsrohres adsorbierte Luft zurückzuführen. Zur Beseitigung der Blindwerte empfiehlt Verf. das Ausglühen des wie üblich beschickten Verbrennungsrohres im Vakuum bei 1120° C. Zunächst wird die Kohleschicht des Rohres 2 Std in dieser Weise erhitzt, dann folgt 1stündiges Erhitzen der leeren Teile des Rohres und schließlich nochmal 2stündiges Erhitzen der Kohleschicht. Hierauf schließt man das Rohr an die übrige Apparatur an und erhitzt noch 24 Std im Stickstoffstrom auf 1120° C, während gleichzeitig das HJ_3O_8-Rohr auf 118° C gehalten wird. Nach dieser Behandlung ergeben 180 ml Stickstoff bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 9 ml/min keinen meßbaren Blindwert. H. Kurtenacker.

Die Bestimmung von Schwefel in organischen Substanzen führt man nach N. Iritani und Y. Tanaka[2] mit 20—25 mg Probe durch, indem man sie im zugeschmolzenen Röhrchen mit rauchender Salpetersäure wie bei der Carius-Methode erhitzt und die entstandene Schwefelsäure mit 0,05 n Bariumchloridlösung mit Natriumrhodizonat als Tüpfelindicator titriert. Der Endpunkt ist klarer zu erkennen als bei anderen Verfahren und der Maximalfehler beträgt 0,26%. Ein Salpetersäureüberschuß stört; man verjagt daher die Salpetersäure durch Erwärmen der Aufschlußlösung auf dem Wasserbad und neutralisiert vor der Titration. Das Sulfat ist nur direkt zu titrieren. Verwendung eines Bariumchloridüberschusses und dessen Rücktitration mit Kaliumsulfat liefert große Fehler. H. Freytag.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Über eine Methode zur Verwendung der scheinbaren Dissoziationskonstanten in der qualitativen organischen Analyse berichten T. V. Parke und W. W. Davis[3]. Das Verfahren besteht darin, daß man die zu prüfende Substanz in Wasser unter Zugabe von einigen Äquivalenten von Säure oder Lauge löst und dann mit 2 n Lauge oder Säure im p_H-Bereich 2—12 die Titrationskurve mit Hilfe einer Glaselektrode aufnimmt. Eine Blindlösung (ohne die Substanz) wird in gleicher Art titriert. Zieht man die Blindkurve für jeden Meßpunkt von der Titrationskurve ab, so ergibt sich eine Differenzkurve mit charakteristischen Wendepunkten. Sie liegen bei den p_H-Werten, die den pK'_α-Werten der dissoziierenden Gruppen der untersuchten Substanz entsprechen; z. B. findet man für Glycin zwei Wendepunkte bei p_H 2,4 und 9,6 (pK'_α 2,38 und 9,62), für p-Aminophenol 2 Wendepunkte bei p_H 5,4 und 10,4 (pK'_α 5,41 und 10,4) usw. In einer Tabelle werden die pK'_α-Werte von zahlreichen dissoziierenden Gruppen angegeben, die zur Identifizierung der untersuchten Substanzen dienen können. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wird an einer Reihe von Beispielen gezeigt. H. Freytag.

Die Dissoziationskonstanten organischer Verbindungen haben J. M. Vandenbelt, C. Henrich und S. G. van den Berg[4] durch potentiometrische Titration und durch

[1] Analyst (London) **79**, 784—785 (1954). Imp. Chem. Ind., Nothwich, Cheshire.
[2] J. pharmac. Soc. Japan **74**, 217—219 (1954) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). Univ. Kumamoto (Japan).
[3] Analyt. Chemistry **26**, 642—645 (1954). Lilly Res. Lab., Indianapolis, Ind.
[4] Analyt. Chemistry **26**, 726—727 (1954). Parke, Davis & Co., Detroit, Mich.

Absorptionsmessungen im Ultraviolett bestimmt. Die potentiometrische Bestimmung erfolgte nach den Angaben von T. V. Parke und W. W. Davis[1], die Absorptionsmessungen nach der von E. E. Sager und Mitarb.[2] mitgeteilten Methode. Nach Erfahrungen der Verff. ist das potentiometrische Verfahren bei Anwesenheit von zwei oder mehr ionisierbaren Gruppen im Molekül dem photometrischen überlegen. Es erfordert ferner einen geringeren Zeitaufwand. Bei relativ niedrigen p_H-Werten liefert jedoch das potentiometrische Verfahren unsichere Werte. In diesem Falle, sowie bei Untersuchung von schwerlöslichen Materialien bevorzugen die Verff. UV-Absorptionsmessungen. Die nach den beiden Untersuchungsverfahren an einer Reihe substituierter Phenole, Aniline und Benzoesäuren gemessenen Dissoziationskonstanten werden einander gegenübergestellt. Dabei ergibt sich, daß beide Verfahren, auch im Vergleich zu den in der Literatur angegebenen Werten, befriedigend übereinstimmende Ergebnisse liefern. H. Zettler.

In einem Überblick über die Polarographie organischer Verbindungen hat F. Freese[3] nach einer Zusammenstellung der reduzierbaren Gruppen organischer Verbindungen insbesondere die Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale von dem Bau des Moleküls erörtert, d. h. im einzelnen den Einfluß konjugierter Doppelbindungen, die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von der Deformierbarkeit des Moleküls, den Einfluß der sogenannten Elektronegativitätsregel und der sterischen Hinderung gewisser Gruppen. Auch die p_H-Abhängigkeit des Reduktionspotentials organischer Depolarisatoren wird ausführlich behandelt. Auf den kinetischen Strom und die Beeinflussung der Reproduzierbarkeit durch Adsorptionseffekte wird ebenfalls hingewiesen. Verschiedene Methoden zur Bestimmung der Zahl der bei Reduktionen beteiligten Elektronen als Voraussetzung zur Interpretation von Polarogrammen werden besprochen, und schließlich werden auch Hinweise gegeben auf die Anwendung der Polarographie zur Analyse, zur Bestimmung von Redoxpotentialen bzw. der Konstitution organischer Verbindungen. K. Cruse.

Die alkalimetrische Bestimmung der Sulfate organischer Basen in nichtwäßriger Lösung führen J.-A. Gautier und F. Pellerin[4] durch, indem sie mit Benzidin das in Eisessig schwer lösliche Benzidinsulfat fällen und dann mit einer Lösung von Überchlorsäure in Eisessig gegen Methylviolett titrieren. Es konnten die Sulfate von *Chinin*, *Atropin*, *Chinidin*, *Strychnin*, *Oxychinolin*, *α-Naphthylamin*, *Cinchonin*, sowie von *Antibiotica*, z. B. *Streptomycin* bestimmt werden. — *Ausführung.* 1 Milliäquivalent der Substanz wird in 10 ml Eisessig gelöst, $^{19}/_{20}$ des nötigen Benzidins als 0,05 m Lösung in Eisessig zugegeben, mit 1 Tropfen einer 1%igen Lösung von Methylviolett in Eisessig versetzt und mit einer 0,1 n Lösung von Überchlorsäure in Eisessig bis zum Umschlag nach Grün titriert. Es ist nicht notwendig, vom Niederschlag abzufiltrieren. — Sulfate, die in Eisessig schwer löslich sind, kann man in einigen Tropfen Wasser lösen und dann soviel Eisessig hinzufügen, daß die Menge Wasser nicht mehr als 1% beträgt. G. Denk.

Eine Apparatur für die mikroanalytische Bestimmung von C-Methyl- und Acetylgruppen wird von E. Wiesenberger[5] beschrieben. Die wesentlichen Teile

[1] Analyt. Chemistry **26**, 642 (1954); s. das vorsteh. Referat.

[2] Sager, E. E., M. R. Schooley, A. S. Carr and S. F. Acree: J. Research Natl. Bur. Standards, **35**, 521 (1945), RP 1686.

[3] Chem. Weekbl. **1954**, 781—785 [Holländisch]. Univ. Amsterdam.

[4] Ann. pharmac. franç. **12**, 505—508 (1954). Faculté de Pharmacie, Paris.

[5] Mikrochim. Acta **1954**, 127—139. Univ. Graz.

der Apparatur (Abb. 1) sind das Verseifungskölbchen 1 mit dem als Rückflußkühler dienenden Einsatz 2, das zur Aufnahme von Chromschwefelsäure dienende Waschgefäß 3, der Kühler 5 und die Vorlage 6. Das Schliffröhrchen 4 dient beim Auswaschen von 3 zum Anschluß an die Wasserleitung. Vor Ausführung einer Bestimmung müssen alle Bestandteile der Apparatur gründlich mit Chromschwefelsäure gereinigt werden. — *Bestimmung der Acetylgruppen durch Verseifung.* a) *Saure*

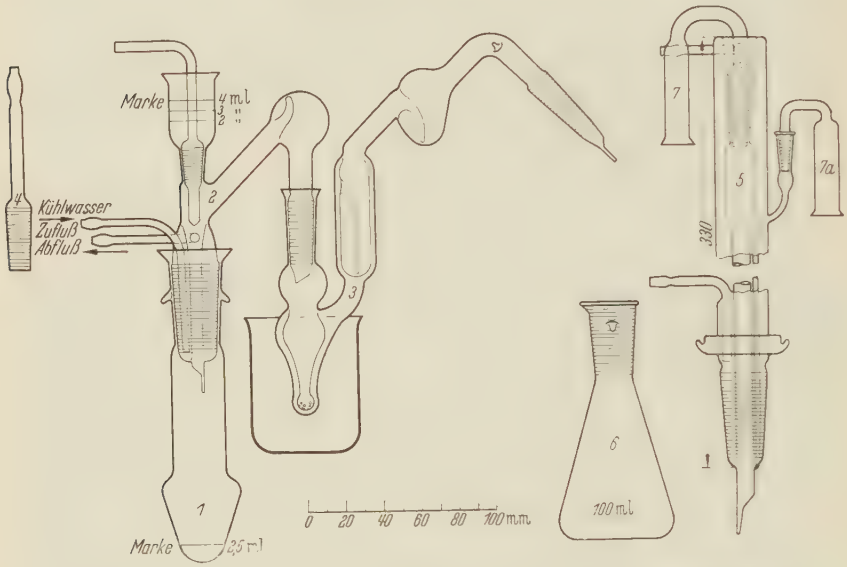


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung von C-Methylgruppen usw. nach WIESENBERGER.

Verseifung. Man bringt die Einwaage auf den Boden des trockenen Verseifungskolbens 1, schließt den Rückflußkühler 2 an, läßt durch den Schlifftrichter 2 ml Schwefelsäure (1:2) zufließen und erhitzt 30 min in einem auf 160—170° C geheizten Bad. Hierauf entfernt man das Heizbad, läßt 2 ml Wasser durch den Schlifftrichter einfließen, entleert den Rückflußkühler und verbindet mit dem Waschgefäß 3, das mit 2 ml Chromschwefelsäure (4 Teile 5 n Chromsäure + 1 Teil konz. Schwefelsäure) beschickt und auf 135—140° C erhitzt wird sowie mit dem Kühler 5 und der Vorlage 6. Man beginnt nun mit dem Destillieren und reguliert die Destillationsgeschwindigkeit so, daß 1 ml Destillat je Minute übergeht. Nachdem man bis zur Marke 2,5 ml im Verseifungskölbchen abdestilliert hat, läßt man 2 ml Wasser zufließen, destilliert wieder bis zur 2,5 ml-Marke ab und wiederholt dies, bis 26 ml Destillat in der Vorlage gesammelt sind. In dem Destillat wird die Essigsäure schließlich mit 0,01 n Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indicator titriert, wobei man zunächst etwas übertitriert, mit 0,01 n Salzsäure ansäuert, aufkocht und rasch zu Ende titriert. Der unter den gleichen Bedingungen bestimmte Blindwert ist abzuziehen. Durch die Chromschwefelsäure in dem Waschgefäß werden die flüchtigen sauren Zersetzungsprodukte wegoxydiert, die bei der Verseifung höhermolekularer Verbindungen (z. B. der Acetylderivate der Kohlenhydrate) entstehen und die die Titration der Essigsäure stören würden. — b) *Alkalische Verseifung.* Man verseift in der wie oben vorbereiteten Apparatur, indem man 20 min lang mit 2 ml 1 n methanolischer Natronlauge bei 130—140° C kocht. Nach Ent-

fernen des Heizbades läßt man 2 ml Wasser durch den Schlifftrichter zufließen, entfernt den Rückflußkühler und kocht den Methylalkohol weg. Dann schließt man an die Destillationsapparatur an, läßt durch den Schlifftrichter 2 ml Schwefelsäure (1:2) zufließen und verfährt weiter wie oben. — *Bestimmung von C-Methylgruppen nach dem Chromsäureoxydationsverfahren.* Man verfährt wie bei der sauren Verseifung, versetzt die Substanz aber mit 2 ml der Chromschwefelsäure und erhitzt in dem auf 165—170° C gehaltenen Heizbad 1—1½ Std lang. Hierauf wird destilliert. — Die Verseifung in saurer Lösung ist das allgemeiner anwendbare Verfahren, die alkalische Verseifung wird man nur anwenden, wenn die Acetylverbindungen in Schwefelsäure schwer oder gar nicht löslich sind (Acetylderivate der Oligo- und Polysaccharide). Das Verfahren muß aber noch überprüft werden, da sich bei manchen Stoffen (z. B. Pentacetylglucose) zu hohe Resultate ergeben. — Der beschriebene Apparat kann auch zur *Bestimmung der Acetylgruppen* nach dem Veresterungsverfahren von K. Freudenberg[1] dienen. H. Freytag.

Die olefinischen, funktionellen Gruppen RCH = CH_2, RR′C = CH_2, RCH = CHR′ (cis und trans) und RR′C = CHR″ können unter Benutzung eines chromatographischen Trennverfahrens ultrarotabsorptiometrisch nach einer von E. L. Saier, A. Pozefsky und N. D. Coggeshall[2] ausgearbeiteten Methode nachgewiesen und bestimmt werden. Das Verfahren wurde bei Benzinen und Gemischen von Paraffinen, Olefinen und Aromaten, wie sie bei Dehydrierungen anfallen, angewandt. *Chromatographie.* Die Verff. benutzen als Adsorbens ein Davison-Silicagel (Code 923), bei dem Isomerisation und Polymerisation unterdrückt werden. Trennungen an einer Probe, von der nur der olefinische Anteil interessiert, haben Vorbefeuchtung der Säule mit 10 ml spektralreinem Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan) zur Vorbedingung. Die Probe wird auf die Säule gebracht, sobald das Isooctan in der Adsorbenszone sich befindet. Das Verhältnis der Adsorbensmenge in Gramm, zu der Menge an Olefinen und Aromaten im Milliliter, beträgt etwa 10:1. Wenn die Probe in diese Zone eingetreten ist, fügt man (etwa 12 mm hoch) frisches Adsorbens zur Säule und eluiert dann mit Äthylalkohol (1 ml je Minute) unter N_2-Druck. Das Eluat sammelt man in 0,9 ml-Portionen. Die völlige Trennung einer 100 ml-Probe beansprucht ungefähr 4—5 Std. Man bestimmt von jedem Eluat den Brechungsindex und trägt die Werte gegen die Eluatnummer auf. Wenn paraffinische Fraktionen analysiert werden, ist es nicht ratsam, ein getrenntes Vorfeuchtmittel zu benutzen. — *Für die Ultrarotabsorptionsmessung* (Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 12 A mit Steinsalzoptik) der Fraktionen der chromatographischen Trennungen dient Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel. Die zur Eichung benutzten Olefine verdünnt man 1:100, um eine korrigierte Absorption von 0,4—0,5 bei den analytisch wichtigsten Wellenlängen für Küvette und Lösungsmittel zu erhalten. Die das Eichen und Meßverfahren betreffenden Einzelheiten mögen im Original eingesehen werden. H. Freytag.

2-Brom-2-nitroindandion-1,3 als Reagens gibt nach G. Vamag[3] charakteristische und empfindliche *Farbreaktionen mit Carbazol, Indol, Pyrrol* und einigen Abkömmlingen dieser Substanzen, besonders mit *Tryptophan.* Diese Farbreaktionen

[1] Freudenberg, K., und M. Harder: Liebigs Ann. Chem. **433**, 230 (1923); K. Freudenberg und E. Weber: Z. angew. Chem. **38**, 280 (1925); vgl. diese Z. **70**, 153 (1927).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1258—1263 (1954). Gulf Res. & Developm. Co., Pittsburg, Pa. (USA).

[3] Ž. anal. Chim. **9**, 217—219 (1954) [Russisch]. Chem. Inst. der Akad. d. Wiss. d. Lettischen S. S. R., Riga.

sind zum Teil wesentlich verschieden von denen des 2-Nitroindandions, dessen analytische und präparative Verwendung schon länger bekannt ist. Man löst die zu untersuchenden Substanzen in Eisessig und gibt Bromnitroindandion in fester Form zu. Die Färbungen treten zum Teil schon bei Zimmertemperatur, zum Teil erst beim Erwärmen auf. Mitunter entsteht bei Erwärmen ein anderer Farbton oder es wird eine Reihe von Farbtönen schneller durchlaufen als bei niedrigerer Temperatur. Im einzelnen werden folgende Raktionen beschrieben:

Substanz	Färbung	Grenzkonzentration
Carbazol	rot	1:500000
Indol	rot	1:100000
2-Methylindol	rotviolett	1: 40000
3-Methylindol	blau	1: 4000
7-Methylindol.	rot	1: 40000
2,3-Diphenylindol . . .	violettrot	1:100000
Tryptophan	rosa mit braungrüner oder grüner Fluorescenz (und schwarzem Niederschlag bis zur Verdünnung 1:20000)	1:100000
Heteroauxin	rot	1: 1000
Pyrrol	rotviolett	1: 10000

Um bei den angegebenen Grenzkonzentrationen noch positive Reaktionen zu erhalten, müssen verschiedene Bedingungen erfüllt werden. Beim Carbazolnachweis muß das Reagens in der 2—4fachen molaren Menge angewandt werden; die Lösung erhitzt man 5 min zum Sieden. Die Reaktion wird durch leicht bromierbare Substanzen (z. B. Phenole, Anilin, Harnstoff, Formaldehyd) gestört; vermutlich wird dann das Reagens in Nitroindandion übergeführt. 3-Nitrocarbazol, 3,6-Dinitrocarbazol und N-acylierte Carbazolabkömmlinge geben die Farbreaktion nicht. In der Reihe der bekannteren Aminosäuren ist die Reaktion für Tryptophan spezifisch und bemerkenswert empfindlich. W. Antoni.

Eine genaue Analysenmethode für geringe Äthylenmengen wird von A. Shepp und K. O. Kutschke[1] mitgeteilt. — Die Hydrierung von Äthylen über Nickel-Kieselgurkatalysator mit bekannten Wasserstoffmengen im Überschuß und Messung des nach der Reaktion verbleibenden Wasserstoffrestes dienen als Grundlage der Methode. Vor der Messung des Gasrestes wird das kondensierbare Gas in flüssigem Stickstoff ausgefroren. — Die Hydrierung erfolgt bei $100 \pm 2°$ C in einer 4 ml fassenden Reaktionskammer die über ein U-förmiges Glasrohr mit 2 Hähnen einerseits mit einer Bürette und Toepler-Pumpe, andererseits direkt mit einer Hochvakuumpumpe verbunden werden kann. Die reagierenden Gase werden in bestimmten Intervallen (15, 30, 60 und 120 min) zur gründlichen Durchmischung umgepumpt, wobei jeweils Volumenmessung erfolgt, bis die Umsetzung des Äthylens vollständig ist. Einzelheiten und Beleganalysen sind der Originalarbeit zu entnehmen. Th. Breyhan.

Die Bestimmung der aliphatischen Alkohole durch UV-Spektrophotometrie führen S. A. Ščukarev, S. N. Andreev und I. A. Ostrovskaja[2], gestützt auf

[1] Canad. J. Chem. **32**, 1112—1115 (1954). Nat. Res. Council, Ottawa (Canada).
[2] Ž. anal. Chim. **9**, 354—358 (1954) [Russisch]. Ždanow-Univ., Leningrad.

Versuche von W. H. Thomson und C. H. Purkis[1] sowie G. W. Goodeve[2] in der Weise durch, daß sie die Alkylnitrite der entsprechenden Alkohole mit dem Spektrophotometer „SF-11" im Gebiet 400—320 mμ unter Verwendung eines Lichtfilters (für das Gebiet um 360 mμ) photocolorimetrieren, wobei ziemlich unabhängig vom Alkylrest Absorptionsmaxima bei 380, 355 und 345 mμ verzeichnet wurden. Es gelang auf diese Weise *Methyl-*, *Äthyl-*, *n-Propyl-*, *Isopropyl-*, *n-Butyl-*, *Isobutyl-*, *n-Octylalkohol* und *Methylhexylcarbinol* bei einer Empfindlichkeit von 10^{-3}—$5 \cdot 10^{-4}$% Alkohol je Probe mit einem relativen Fehler von 1—20% zu bestimmen. Auch die Summe solcher Alkohole in einer Lösung konnte mit einem relativen Fehler von 11—21% bestimmt werden. Einzig das leichtflüchtige CH_3OH weicht in seinem Kurvenverlauf von den übrigen Alkoholen ab. — *Ausführung.* 20 ml der zu untersuchenden Alkohollösung werden mit 1 ml 5 n Salzsäure und 2 ml 25%iger $NaNO_2$-Lösung versetzt und 5 min geschüttelt. Hierauf extrahiert man mit Benzin (Aviobenzin, mit Schwefelsäure gereinigt und destilliert), wäscht die Benzinschicht mit 20 ml 10%iger $NaHCO_3$- oder 0,1 n NaOH-Lösung und colorimetriert in der Quarzküvette bei 360 mμ. Die Bestimmung dauert 20—25 min. A. von Wilpert.

Eine „indicator-chromatographische" Analysenmethode für (qualitativ bekannte) organische Mischungen, besonders Alkohole, Ketone und Amine, entwickeln H. S. Knight und S. Groennings[3]. Die Verff. machen im Prinzip von einem Fluorescenzverfahren Gebrauch, wie es vor einigen Jahren von D. W. Criddle und R. L. le Tourneau[4] zur Analyse von Kohlenwasserstoffen angegeben wurde; sie verwenden jedoch im Gegensatz zu den genannten Autoren am Tageslicht sichtbare, öllösliche Indicatorfarben. Es wird ein spezielles, an 2 Stellen eingezogenes Chromatographierrohr von 156 cm Länge verwendet, dessen oberer Teil („Charger"; 150 mm lang) eine lichte Weite von 12 mm, dessen Mittelstück („Separator"; 190 mm lang) eine solche von 5 mm und dessen unterer, capillarer Teil („Analysator"; 1220 mm lang) eine Bohrung von 1,60—1,65 mm aufweist. Die mit Silicagel zu beschickende Röhre steht unter Überdruck; die einfache Technik von Criddle und le Tourneau konnte im allgemeinen beibehalten werden. Die Zeitdauer einer Bestimmung beträgt rund 15 min, mit Vor- und Hilfsarbeiten 1—2 Std. Bezüglich näherer Einzelheiten über Füllung der Säule, Wahl des geeigneten Farbstoffes und die weitere Handhabung darf auf die Originalarbeit verwiesen werden. R. Klockmann.

Zur Bestimmung primärer, sekundärer und tertiärer aliphatischer oder aromatischer Amine nach Isolierung in Form ihrer Pikrate eignet sich nach J. R. Clark und S. M. Wang[5] die Titration mit Überchlorsäure in Eisessig gegen Methylviolett als Indicator. — *Ausführung.* Man löst 1—4 Millival des Pikrats, wenn nötig unter gelindem Erwärmen, in 50 ml Eisessig, gibt nach dem Abkühlen 6 Tropfen einer 0,2%igen Lösung von Methylviolett in Chlorbenzol hinzu und titriert mit 0,1 n Überchlorsäure bis zum Verschwinden der Purpurfarbe. — Zur Darstellung der Maßlösung werden 8,5 ml 72%ige Überchlorsäure mit 200 ml Eisessig und 20 ml Essigsäureanhydrid vermischt und mit Eisessig zu 1 Liter verdünnt. Die Lösung wird gegen Kaliumhydrogenphthalat eingestellt. G. Denk.

Aryl- und Arylalkyl-phosphoniumsalze lassen sich polarographisch bestimmen, wenn sie als quaternäre Phosphoniumjodide vorliegen, die polarographisch redu-

[1] Trans. Faraday Soc. **32**, 674 (1936).

[2] Trans. Faraday Soc. **30**, 504 (1934).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 1549—1553 (1954). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA).

[4] Analyt. Chemistry **23**, 1620 (1951); vgl. diese Z. **137**, 126 (1952/53).

[5] Analyt. Chemistry **26**, 1230 (1954). Maltbie Labs., Inc., Newark, N. J. (USA).

zierbar sind. Zur Überführung in die quaternäre Verbindung kann z. B. nach E. L. COLICHMAN[1] Phenyldimethylphosphin, nach C. K. INGOLD, F. R. SHAW und I. WILSON[2] in Äther gewonnen, ohne vorherige Vakuumdestillation direkt mit Methyljodid 6 Std am Rückfluß erhitzt werden (überschüssiges Methylmagnesiumjodid aus der Herstellung wird mit Salzsäure zersetzt) und durch weiteres Erhitzen mit einem großen Überschuß Kaliumjodid zum Tetrasalz umgesetzt werden. Oder es wird z. B. Tetra-o-tolylphosphoniumjodid nach H. H. WILLARD, L. R. PERKINS und F. F. BLICKE[3] in analoger Weise gewonnen, indem das zunächst ölig anfallende Produkt mehrfach mit heißem Wasser gewaschen und anschließend mit Alkohol extrahiert wird. Die Tetrajodide werden in 1 bis $3 \cdot 10^{-3}$ m-Lösung in 95%igem Alkohol mit Tetraäthylammoniumbromid als Leitsalz (0,05 oder 0,1 m) und Methylcellulose (0,03%) oder Tetradecyltrimethylammoniumbromid (0,001%) als Maximumunterdrücker mit $m = 2{,}00\ mg\ sec^{-1}$ und $t = 3{,}0$ sec ($m^{2/3} t^{1/6} = 1{,}907$) polarographiert. Der Diffusionsstrom der Stufe bei $E_{1/2} = -2{,}2$ bis $-2{,}4$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode ist der Konzentration innerhalb 5% linear proportional. K. CRUSE.

Die qualitative Analyse siliciumorganischer Verbindungen durch Absorptionsspektroskopie im Ultrarot bearbeiten A. P. KREŠKOV, JU. JA. MICHAJLENKO und G. F. JAKIMOVIČ[4]. Es werden die Ultrarotspektren folgender 11 Alkyl- und Arylsilane sowie Alkoxysilane und Siloxane angegeben: *Tetramethoxysilan* $(CH_3O)_4Si$; *Tetraäthoxysilan* $(C_2H_5O)_4Si$; *Tetrabutoxysilan* $(n\text{—}C_4H_9O)_4Si$; *Tetraisoamyloxysilan* $(i\text{—}C_5H_{11}O)_4Si$; *Tetraphenoxysilan* $(C_6H_5O)_4Si$; *Tetramethylsilan* $(CH_3)_4Si$; *Tetraphenylsilan* $(C_6H_5)_4Si$; *Trimethylallylsilan* $(CH_3)_3SiCH_2CH{=}CH_2$; *Dimethyldiäthoxysilan* $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$; *Trimethyläthoxysilan* $(CH_3)_3Si(OC_2H_5)$; *Hexamethyldisiloxan* $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$. (Zur Bestätigung des Reinheitsgrades sind die gemessenen Siede- und Schmelzpunkte sowie die Refraktionswerte — D_4^{20} und n_D^{20} — angegeben.) Dabei wurden für den qualitativen Nachweis der chemischen Individuen für folgende Radikale und Bindungsarten die sie kennzeichnenden Absorptionsmaxima gefunden: 1. CH_3 3,35—3,5 μ und 6,8—7,1 μ; 2. $\equiv Si\text{—}CH_3$ 7,95—8,0 μ; 3. C_6H_5— 3,25, 6,25, 6,7 und 9,7 μ; 4. $\equiv Si\text{—}O$ 9,5—9,65 μ; 5. $\equiv Si\text{—}O\text{—}R$ (Äthergruppe) 8,6—8,7 μ; 6. $\text{—}CH{=}CH_2$ (oder $\text{—}CH_2\text{—}CH{=}CH_2$) 6,15 μ. A. von WILPERT.

Die Papierchromatographie der Dinitrophenylhydrazone ungesättigter aliphatischer Aldehyde wird von D. A. FORSS, E. A. DUNSTON und W. STARK[5] beschrieben. Die von F. E. HUELIN[6] und D. F. MEIGH[7] entwickelte Methode der Papierchromatographie der 2,4-Dinitrophenylhydrazone gesättigter niederer Aldehyde, Ketone, Furfurol, Acrolein und Crotonaldehyd wird auf die Möglichkeit zur Trennung aliphatischer ungesättigter Aldehyde erweitert. — Sie sind weniger löslich als die gesättigten Verbindungen, so daß die Methode auf Substanzen mit höherem Molekulargewicht anwendbar ist. In der kurzgefaßten Arbeit wird eine Zusammenstellung der untersuchten Verbindungen nach steigenden R_f-Werten gebracht. TH. BREYHAN.

[1] Analyt. chemistry **26**, 1204—1205 (1954). Univ. Portland, Ore. (USA).

[2] J. chem. Soc. (London) **1928**, 1280.

[3] J. Amer. chem. Soc. **70**, 737 (1948).

[4] Ž. anal. Chim. **9**, 208—216 (1954) [Russisch]. Mendelejew-Inst. Moskau.

[5] Chem. andInd. **1954**, 1292. Commonwealth Scient. & Ind. Res. Organ. Melbourne.

[6] Austral. J. Sci. Res. **1952**, Series B, **5**, 328.

[7] Nature (London) **169**, 796 (1952).